

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORS PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/830223

REC'D 10 DEC 1999

WIPO

PC

PCT/JP99/05866

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

25.10.99

15 大ウ

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月24日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第270793号

出 願 人

Applicant (s):

東洋紡績株式会社

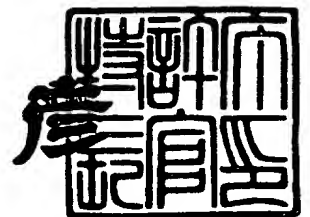
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3081776

【書類名】 特許願

【整理番号】 CN99-0627

【提出日】 平成11年 9月24日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D01F 6/62

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

    【氏名】 形舞 祥一

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

    【氏名】 中嶋 孝宏

【発明者】

    【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社  
総合研究所内

    【氏名】 田口 裕朗

【特許出願人】

    【識別番号】 000003160

    【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

    【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 000619

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

## 【書類名】明細書

【発明の名称】改質ポリエステル繊維及びその製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒を用い、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすようなポリエステル重合触媒を用いて製造された金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

(1) 活性パラメータ (AP) :  $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275℃、0.1Torrの減圧度で固有粘度が $0.5 \text{ dl g}^{-1}$ のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 熱安定性指標 (TD) :  $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度 $0.6 \text{ dl g}^{-1}$ のPET1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

【請求項 2】 金属および／または金属化合物1種以上と、下記一般式(1)および／または(2)の構造を含む化合物からなる群より選ばれる1種以上の化合物からなる触媒を用いて製造されることを特徴とする請求項1記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 1】



【化 2】



(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【請求項 3】金属および／または金属化合物が、アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 4】アルカリ金属および／またはそれらの化合物あるいはアルカリ土類金属および／またはそれらの化合物がLi, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Baから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 3 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 5】金属および／または金属化合物がAl, Ga, Tl, Pb, Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 6】金属および／または金属化合物がTl, Pb, Biから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 7】金属および／または金属化合物がSc, Y, Zr, Hf, Vから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 8】金属および／または金属化合物がSc, Y, Zr, Hfから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 9】金属および／または金属化合物がCr, Ni, Mo, Tc, Reから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 10】金属および／または金属化合物がCr, Niから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質

ポリエステル繊維。

【請求項 11】 金属および／または金属化合物がRu,Rh,Pd,Os,Ir,Ptから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 12】 金属および／または金属化合物がRu,Pdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 13】 金属および／または金属化合物がCu,Ag,Au,Cd,Hgから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 14】 金属および／または金属化合物がCu,Agから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 15】 金属および／または金属化合物がランタノイドから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 16】 金属および／または金属化合物がLa,Ce,Sm,Eu,Gdから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 17】 金属および／または金属化合物がインジウムおよび／またはその化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 18】 金属および／または金属化合物がMn,Co,Znから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 19】 金属および／または金属化合物がFe,Nb,Ta,Wから選ばれる金属および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

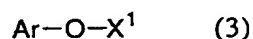
【請求項 20】 金属および／または金属化合物がFeおよび／またはその化合

物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

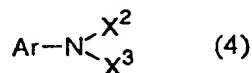
【請求項 2 1】金属および／または金属化合物がテルル、珪素、硼素および／またはそれらの化合物である請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 2 2】一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物がそれぞれ下記一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物である請求項 2～2 1 のいずれかに記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化 3】



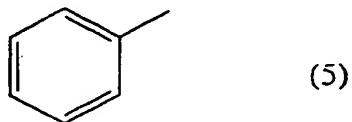
【化 4】



(式(3)～(4)中、Arはアリール基を表し、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表す。)

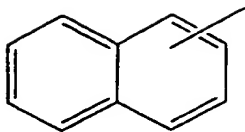
【請求項 2 3】一般式(3)および(4)のArが下記一般式(5)から(12)からなる群より選ばれることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化 5】



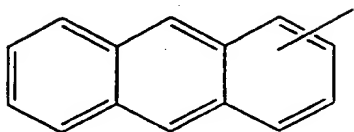


【化 6】



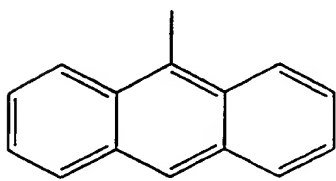
(6)

【化 7】



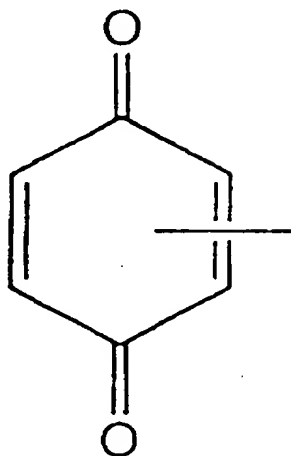
(7)

【化 8】



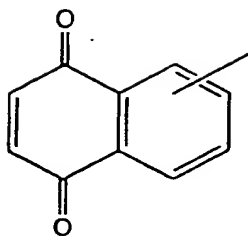
(8)

【化 9】



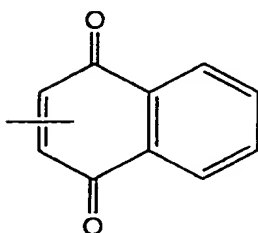
(9)

【化 10】



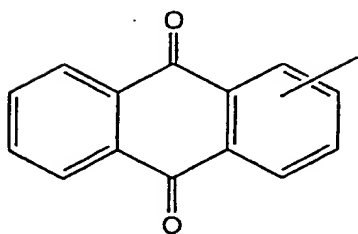
(10)

【化 11】



(11)

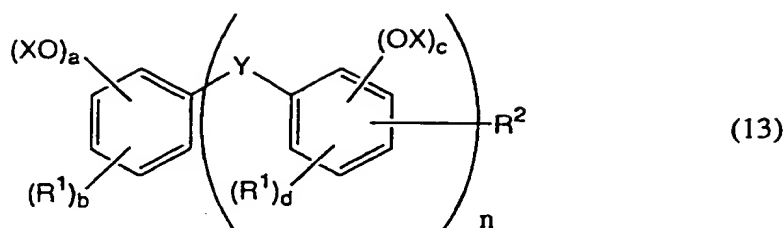
【化 12】



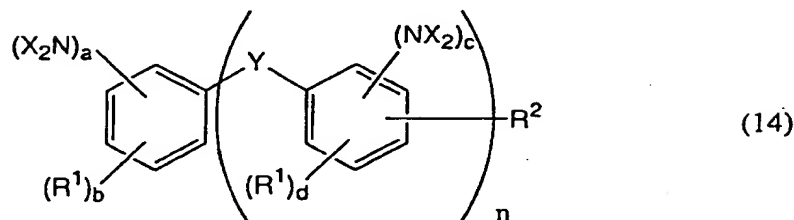
(12)

【請求項 24】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 13】



## 【化 14】

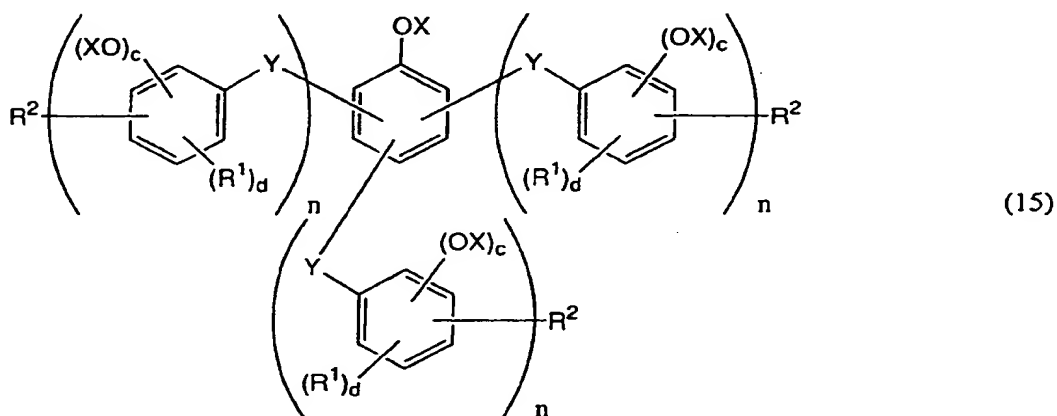


(式(13)~(14)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合

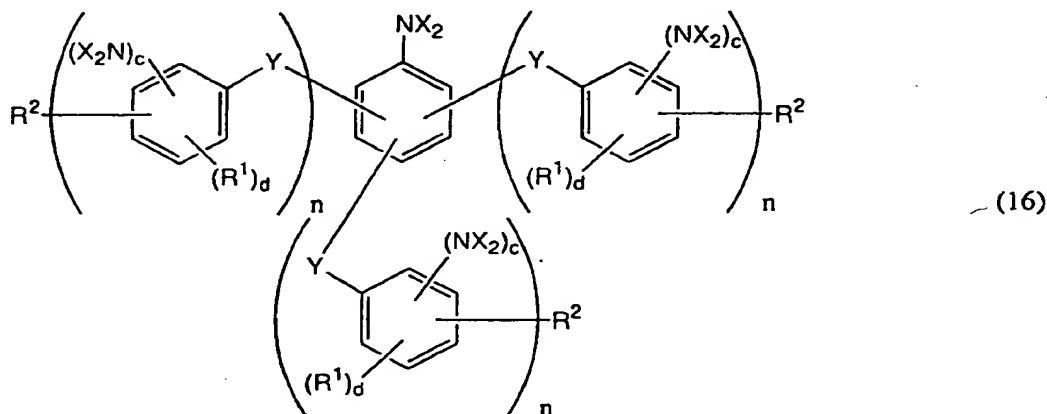
、炭素原子数 1～10 のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、aおよびcは1から3の整数を表し、bおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、1≤a+b≤5、1≤c+d≤4である。各dは同じでも異なってもよい。)

【請求項 25】 一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化 15】



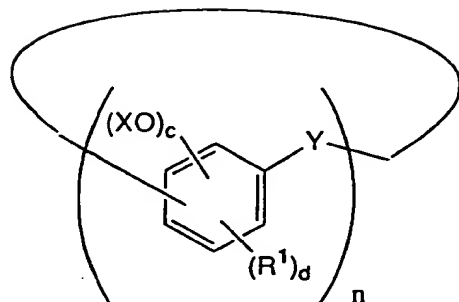
【化 16】



(式(15)～(16)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なっているいてもよい。)

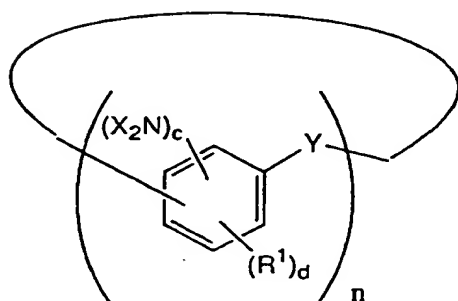
【請求項26】一般式(3) および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 17】



(17)

## 【化 18】

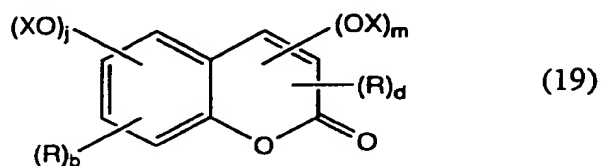


(18)

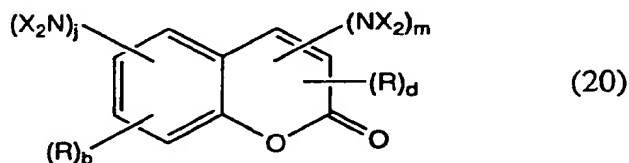
(式(17)~(18)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、炭素原子数1~10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、nは1から100の整数を表し、cは1から3の整数を表し、dは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。各dは同じでも異なってもよい。)

【請求項 2 7】一般式(3) および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、または下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

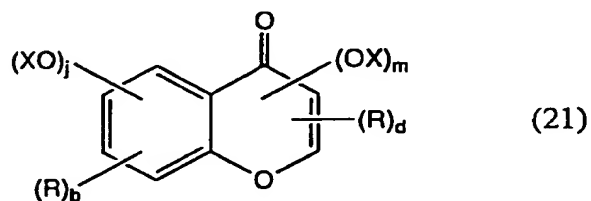
【化 1 9】



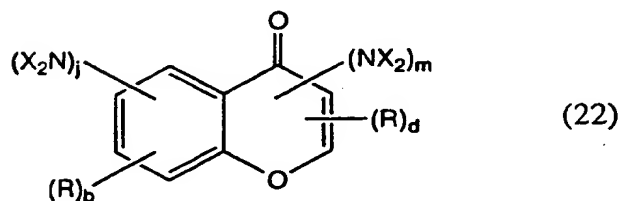
【化 2 0】



【化 2 1】



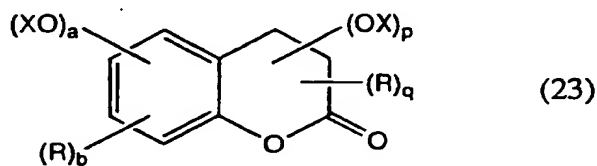
【化 2 2】



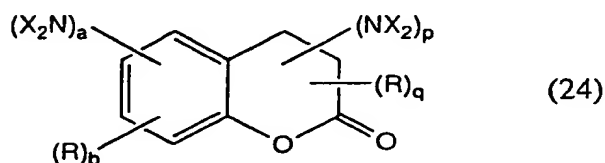
(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。)

【請求項28】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、または下記一般式(27)および(28)で表されるようなイソクロマノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化23】

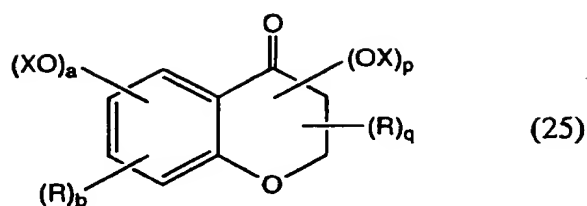


【化24】

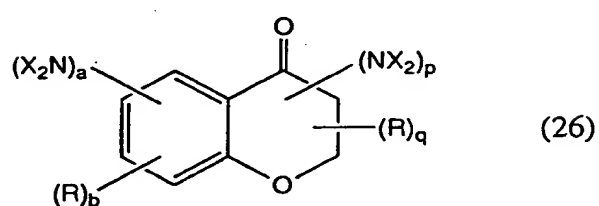




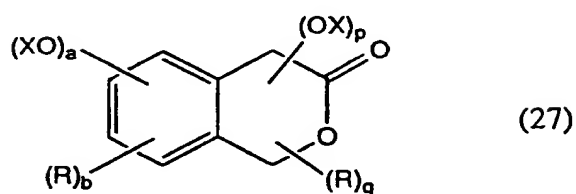
## 【化 25】



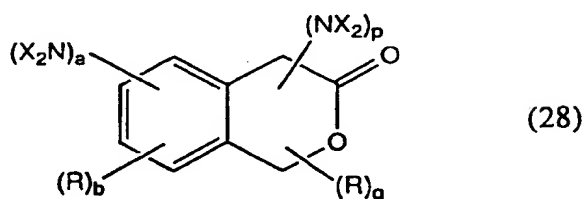
## 【化 26】



## 【化 27】



## 【化 28】

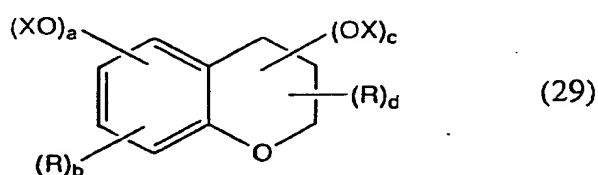


(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、

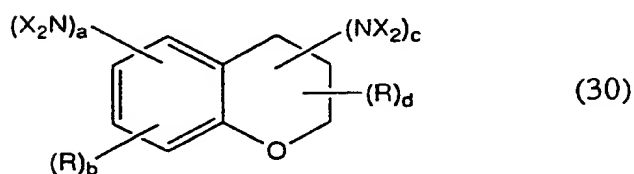
ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ である。)

【請求項29】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、または下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体からなる群より選ばれた化合物であることを特徴とする請求項2記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

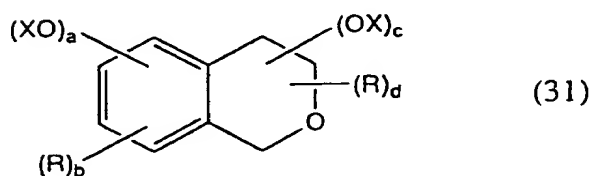
【化29】



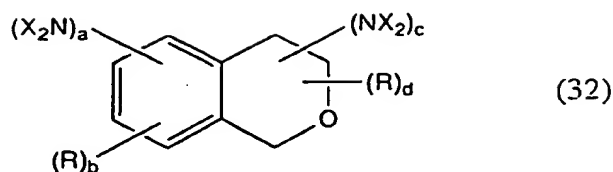
【化30】



【化31】



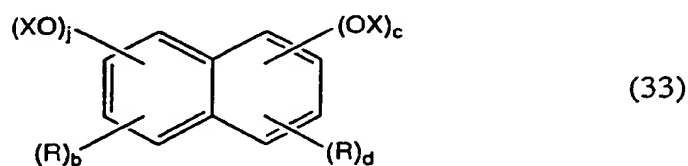
## 【化 3 2】



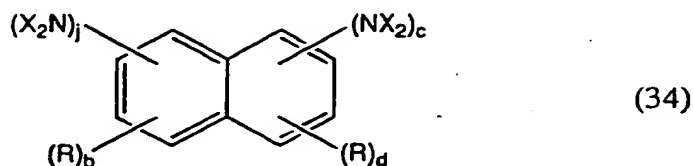
(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-Oで表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。)

【請求項 3 0】一般式(3) および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 3 3】

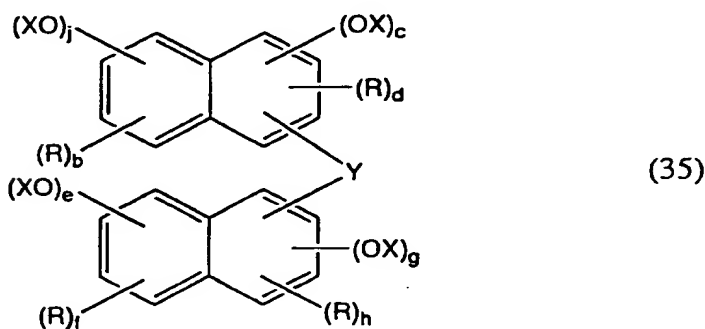


## 【化 3 4】

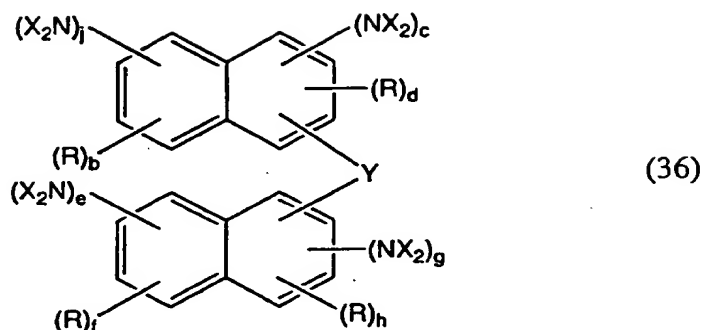


(式(33)～(34)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

## 【化 3 5】



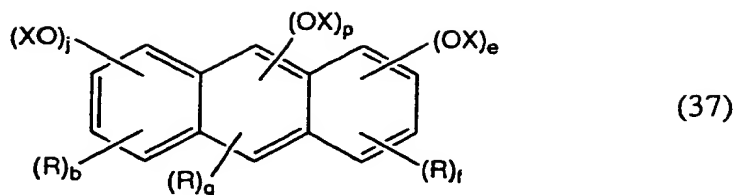
## 【化 36】



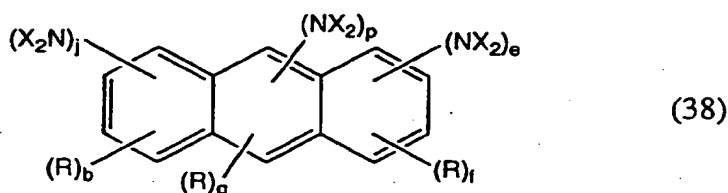
(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、Yは直接結合、炭素原子数1～10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-を表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。)

【請求項31】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 37】



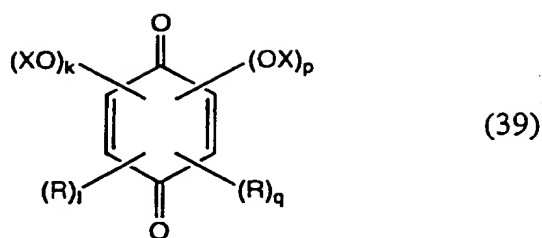
## 【化 38】



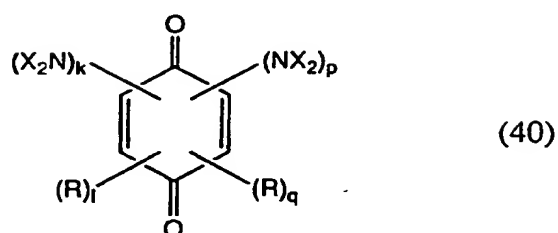
(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。)

【請求項32】一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノ誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項22記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 3 9】



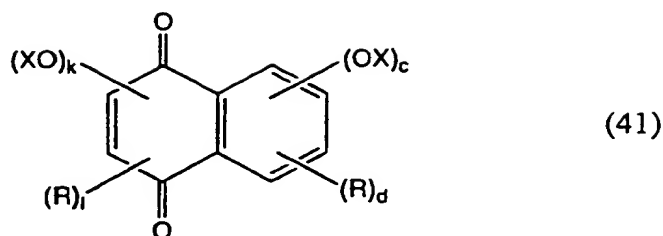
## 【化 4 0】



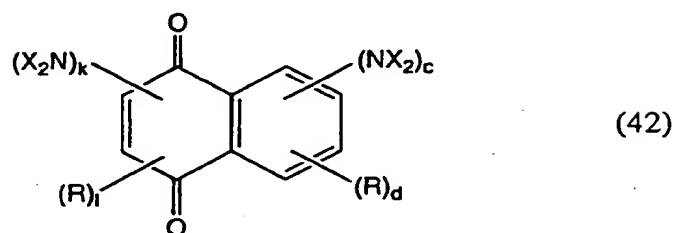
(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、k、l、p、およびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。)

【請求項 3 3】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 4 1】



## 【化 4 2】

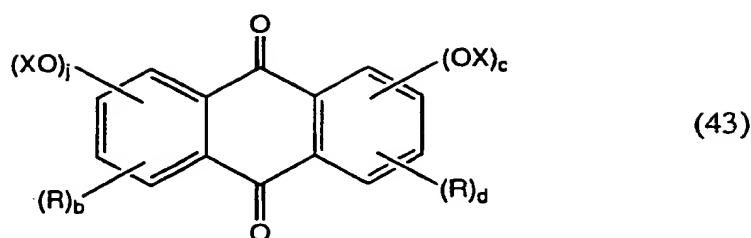


(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1～20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1～20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。)

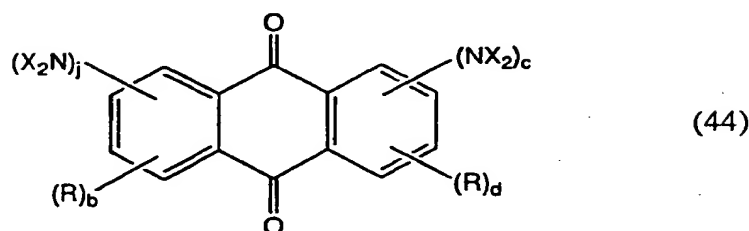
【請求項 3 4】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。



【化 4 3】



【化 4 4】

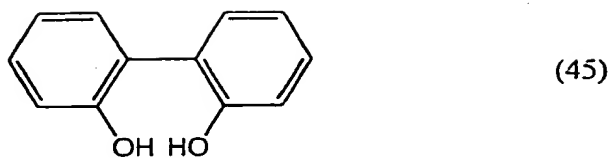


(式(43)~(44)中、各Rは同じかまたは異なり、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基を表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、炭素原子数1~20の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基を有する炭素原子数1~20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、ホスホリルを含む基、またはエーテル結合を有する炭化水素基を表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。)

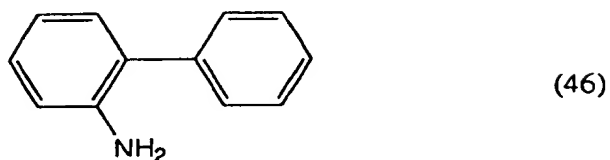
【請求項 3 5】 一般式(3)および/または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、または下記式(46)で表される2-アミノビフェニルおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維

維。

【化 4 5】

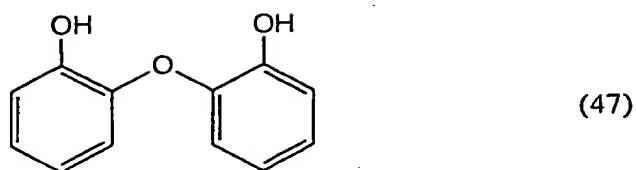


【化 4 6】

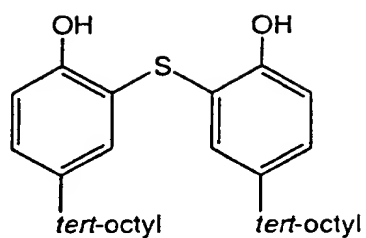


【請求項 3 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、または下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール) およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化 4 7】

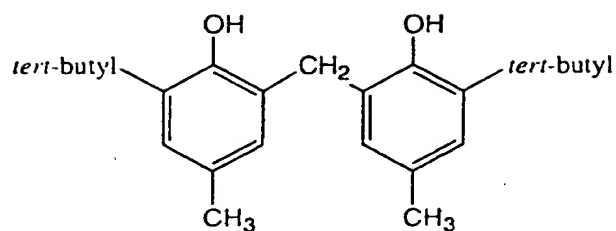


## 【化 48】



(48)

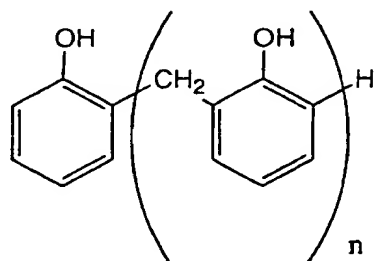
## 【化 49】



(49)

【請求項 37】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物（2から100量体までの混合物）、または下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物（2から100量体までの混合物）およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

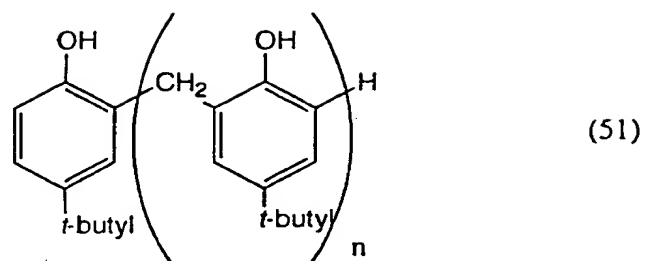
## 【化 50】



(50)

(式(50)中、nは1から99の任意の整数を表す。)

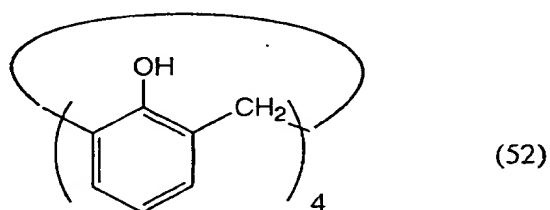
## 【化 5 1】



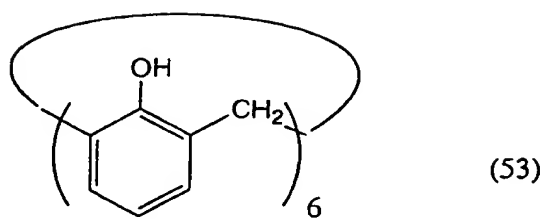
(式(51)中、 $n$ は1から99の任意の整数を表す。)

【請求項 3 8】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表される $p$ -tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表される $p$ -tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表される $p$ -tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

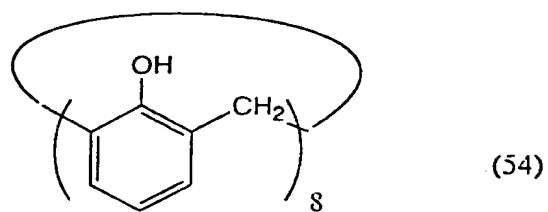
## 【化 5 2】



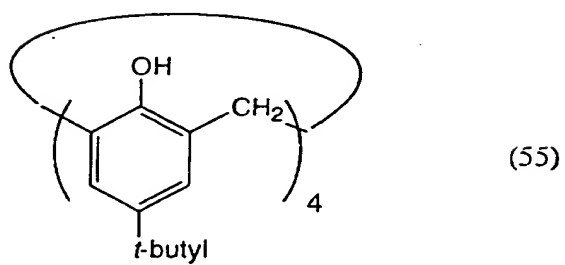
【化 5 3】



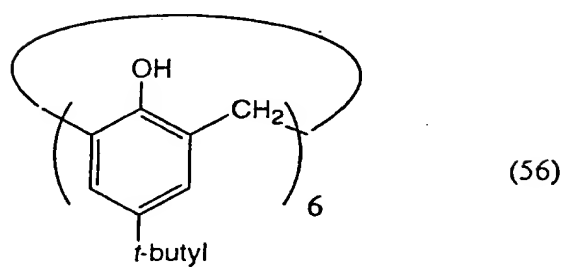
【化 5 4】



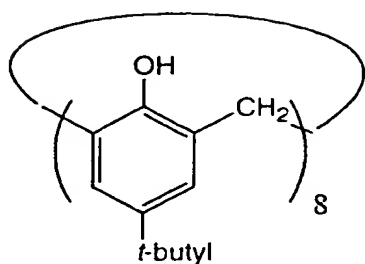
【化 5 5】



【化 5 6】



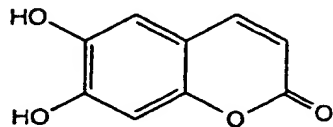
## 【化 57】



(57)

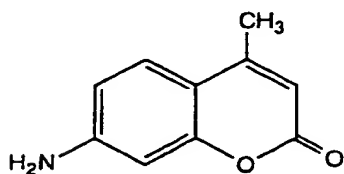
【請求項 39】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(58)で表されるエスクレチン、または下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 58】



(58)

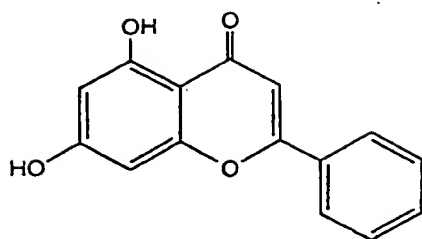
## 【化 59】



(59)

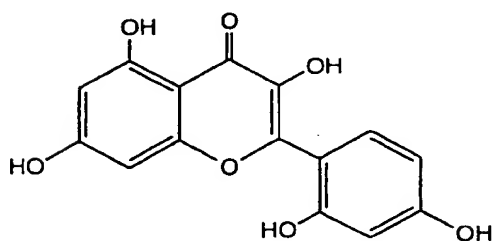
【請求項 40】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、または下記式(62)で表される2-アミノクロモンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化 60】



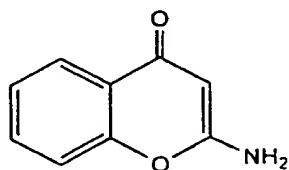
(60)

【化 61】



(61)

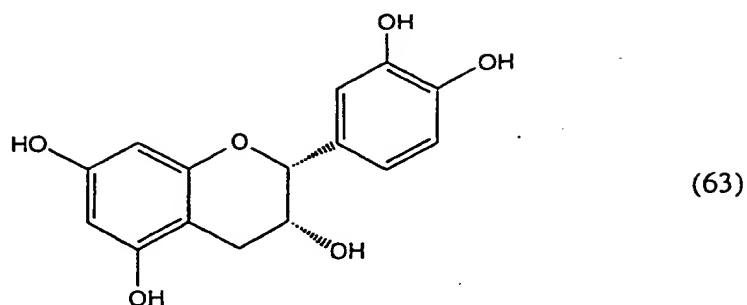
【化 62】



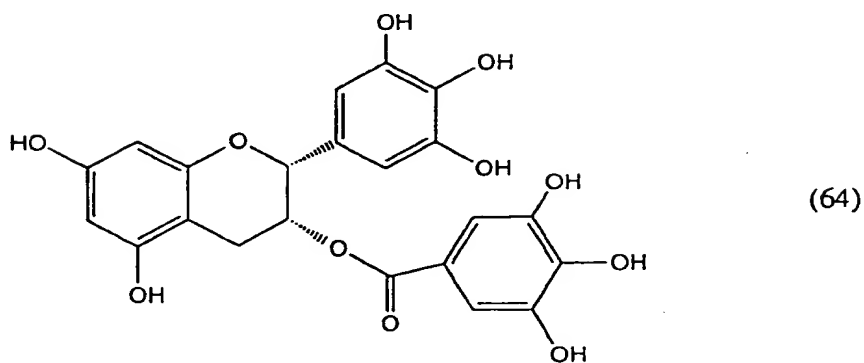
(62)

【請求項 41】 一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【化 6 3】



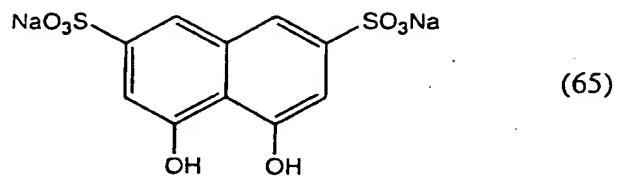
【化 6 4】



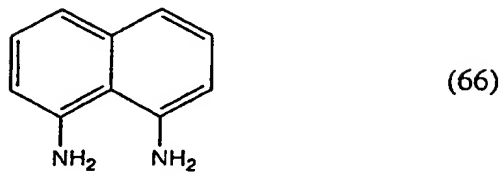
【請求項 4 2】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。



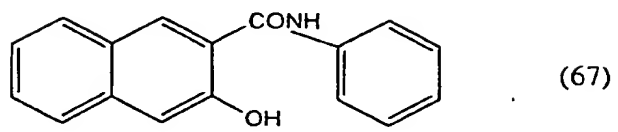
【化 6 5】



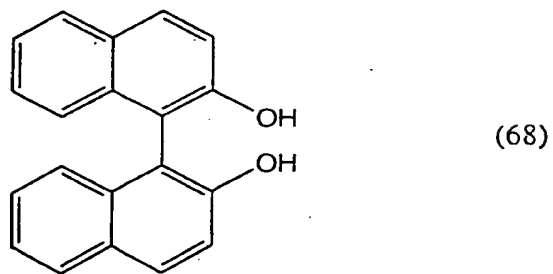
【化 6 6】



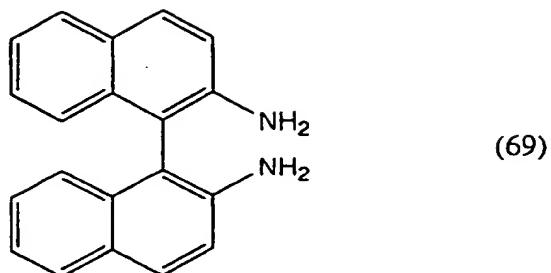
【化 6 7】



【化 6 8】

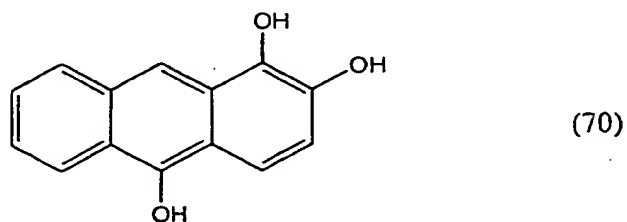


【化 69】

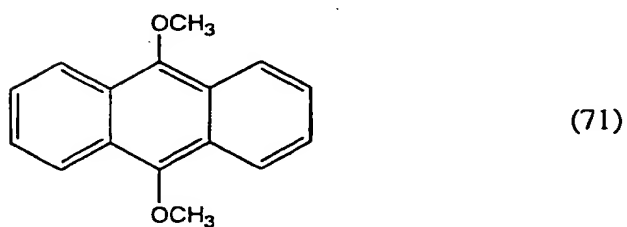


【請求項 43】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 22 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

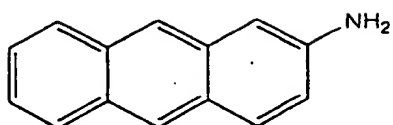
【化 70】



【化 71】



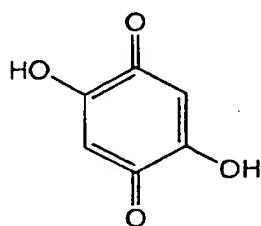
## 【化 7 2】



(72)

【請求項 4 4】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

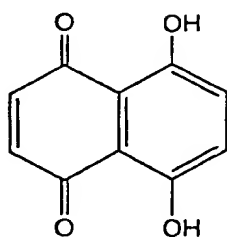
## 【化 7 3】



(73)

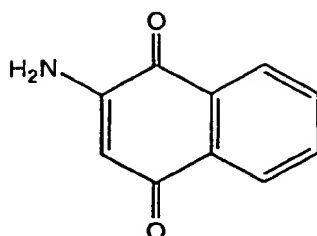
【請求項 4 5】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 7 4】



(74)

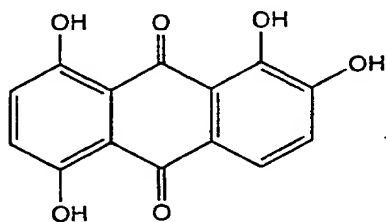
## 【化 7 5】



(75)

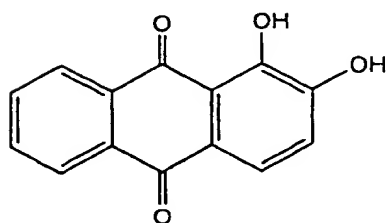
【請求項 4 6】一般式(3)および／または(4)で表される構造を有する化合物が、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー-25およびそれらの誘導体からなる群より選ばれる化合物であることを特徴とする請求項 2 記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

## 【化 7 6】



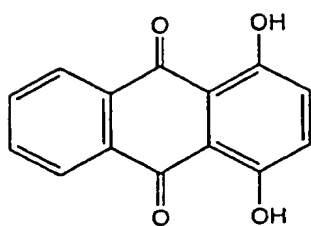
(76)

## 【化 7 7】



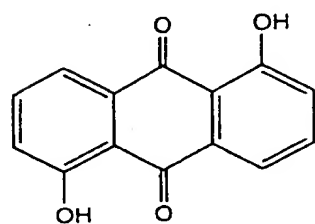
(77)

【化 7 8】



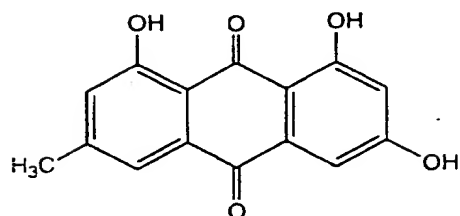
(78)

【化 7 9】



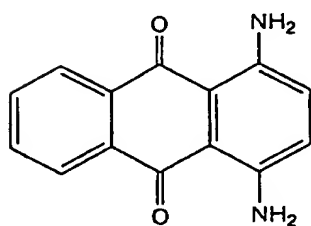
(79)

【化 8 0】



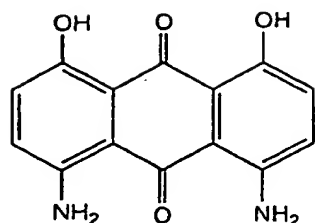
(80)

【化 8 1】



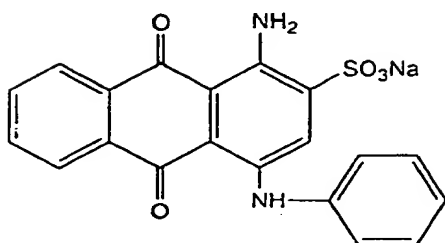
(81)

【化 8 2】



(82)

【化 8 3】



(83)

【請求項 4 7】 ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物 2 種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されることを特徴とする金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 4 8】 請求項 1～4 7 のいずれかに記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項 4 9】 ポリエステルを製造する際に、アンチモン化合物をアンチモン原子としてポリエステルに対して 50ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 4 8 に記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項 5 0】 ポリエステルを製造する際に、ゲルマニウム化合物をゲルマニウム原子としてポリエステルに対して 20ppm 以下の量で添加することを特徴とする請求項 4 8 に記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項 5 1】 リン化合物を繊維全体に対してリン原子として 0.2～3.0 重量 % 含有することを特徴とする請求項 1～4 7 のいずれかに記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【請求項 52】リン化合物を繊維全体に対してリン原子として 0.2~3.0 重量 % 含有することを特徴とする請求項 1~47 のいずれかに記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維の製造方法。

【請求項 53】金属スルホネート基含有エステル形成成分をポリエステルを構成する全ジカルボン酸に対して 0.3~10 mol % 含有し、ポリマー中の繰返し単位の 80 mol % 以上がポリエチレンテレフタレート単位で構成されることを特徴とする請求項 1~47 のいずれかに記載の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に関し、さらに詳しくは安価で熱安定性、製糸性に優れた金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは優れた化学的、物理的性質を有するため、繊維、フィルム、ボトルをはじめ各種用途に幅広く使用されている。しかしながらポリエチレンテレフタレート繊維は染色性が不十分であり、しかも使用できる染料が分散染料に限られているため、深色性、鮮明性に欠けるなどの欠点を有している。染色性を改良する手段として、例えば特公昭 34-10497 号公報にみられるようにポリエチレンテレフタレート主鎖中に金属スルホネート基含有イソフタル酸化合物を共重合する方法が塩基性染料の染色性を向上させるための方法としてよく用いられている。従来の金属スルホネート基含有ポリエステルはポリマー中にモノマーである金属スルホネート基含有イソフタル酸化合物に起因する不溶性の異物を生じやすく、特に熔融紡糸時におけるノズル背圧上昇が激しいため、製糸性が著しく低下する欠点を有する。

【0003】

さらに重縮合時に用いられる触媒である三酸化アンチモンに代表されるアンチモ

ン化合物が原因となって、製糸性を低下させることも問題である。アンチモン化合物は、安価で、優れた触媒活性を有し、かつ熱安定性に優れたポリエステルを与える触媒であるが、重縮合時に還元反応を受け、金属アンチモンが析出するためポリマーが黒ずむという問題を有している。また、最近環境面からアンチモンの安全性に対する問題が指摘されており、アルカリ減量、染色工程等で発生するアンチモンを含む廃液の処理が問題となりつつある。すなわち環境面でもアンチモンを含まないポリエステル繊維が望まれている。

## 【0004】

アンチモン化合物以外の重合触媒としてはゲルマニウム化合物が知られている。しかしながら、かかる手法によると確かに製糸性は向上するものの、この触媒は非常に高価であるという問題点のみならず、重合中に反応系から外へ留出しやすいため反応系の触媒濃度が変化し重合の制御が困難になるという問題点を有している。またアンチモン化合物およびゲルマニウム化合物以外で優れた触媒活性を有する重合触媒としては、テトラアルコキシチタネートに代表されるチタン化合物やスズ化合物がすでに提案されているが、これらを用いて製造されたポリエステル繊維は溶融成形時に熱劣化を受けやすく、また著しく着色するという問題点を有する。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする問題】

本発明は金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維における上記問題を解決し、安価で熱安定性、製糸性に優れる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維及びその製造方法を得ることを課題とするものである。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の筆者らは、上記課題の解決を目指して鋭意検討を重ねた結果、次に示すような特性を有する触媒、すなわち、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく下記(1)式で表される活性パラメータを満たす触媒であり、かつその触媒を用いて重合したポリエチレンテレフタレートが下記(2)式で表される熱安定性指標を満たすような触媒であれば、その触媒を用いて製造した金



属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維は紡糸時に熱劣化することもなく、製糸性も良好であることを見いだした。すなわち驚くべきことに、この条件を満たす触媒を用いると、三酸化アンチモンに起因する異物のみならず、金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に特有の問題である不溶性の異物もほぼ抑制され、熔融紡糸時におけるノズル背圧上昇も抑制されることを見いだした。

## 【0007】

さらには、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のようにもともとポリエステル重合の触媒活性が低いものにある特定の化合物を共存させることで、驚くべき事に重合触媒として十分な活性を持つようになり、さらに、本触媒はアンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を全く用いずとも式(1)および(2)の特性を満足する触媒となり、該触媒を用いて重合した金属スルホネート基含有改質ポリエステルは、熱安定性及び製糸性が良好な金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維を与えることを見出し、本発明に到達した。

(1) 活性パラメータ (AP) :  $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$

(上記式中、APは所定の触媒を用いて275℃、0.1Torrの減圧度で固有粘度が $0.5 \text{dl g}^{-1}$ のポリエチレンテレフタレートを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは生成ポリエチレンテレフタレート中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%添加する。)

(2) 熱安定性指標 (TD) :  $TD < 25(\%)$

(上記式中、TDは固有粘度 $0.6 \text{dl g}^{-1}$ のPET1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間熔融したときの固有粘度の減少率(%)を示す)

## 【0008】

すなわち、本発明は上記課題の解決法として、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属

、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のように重合触媒として活性をほとんど有していないか、もしくは有していても十分な活性ではない金属化合物と特定の化合物を組み合わせた触媒を用いて製造された金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維及びその製造方法を提供する。

## 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明はアンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなる金属スルホネート基含有改質ポリエステルを製糸して得られる安価で熱安定性、製糸性が良好な金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維及びその製造方法を提供するものである。

## 【0010】

本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維を製造する際に用いられる重合触媒を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属の他に、これらの化合物から選ばれる一種もしくは二種以上の化合物であれば特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、t-ブ

トキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属、またはそれらの化合物の中でも、Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Cu, Ag, Zn, In, Tl, Pb, Bi, Zr, Hf, Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Gd、またはそれらの化合物が好ましい。。

## 【0011】

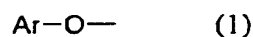
これらアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物の使用量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $1 \times 10^{-6} \sim 0.1$ モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モルの範囲であることである。

## 【0012】

本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物とは、下記一般式(1)および/または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物である。

## 【0013】

## 【化84】



## 【0014】

【化 85】



【0015】

(式(1)～(2)中、Arはアリール基を表す。)

【0016】

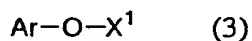
本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒を構成する特定の化合物は一般式(1)、(2)の双方を備えた、例えばアミノフェノール類等のような芳香族にNとOの双方が結合された化合物やその誘導体であってもよい。

【0017】

本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合する際に用いられる重合触媒において特定の化合物として使用される一般式(1)および／または(2)の構造を有する化合物としては、詳しくは、下記一般式(3)および／または(4)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる一種以上の化合物が好ましい。

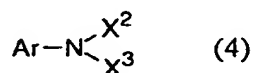
【0018】

【化 86】



【0019】

【化 87】



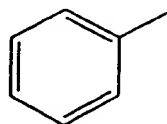
【0020】

(式(3)～(4)中、 $\text{X}^1, \text{X}^2, \text{X}^3$ はそれぞれ独立に水素、炭化水素基、アシル基、ス

ルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、Arは下記一般式(5)から(12)などに例示されるアリール基を表す。)

【0021】

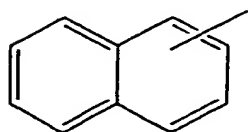
【化88】



(5)

【0022】

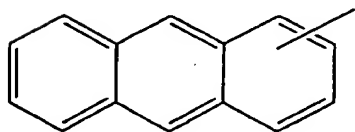
【化89】



(6)

【0023】

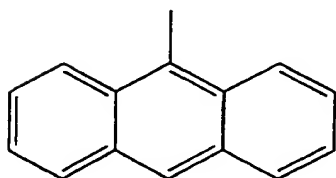
【化90】



(7)

【0024】

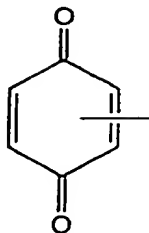
【化91】



(8)

【0025】

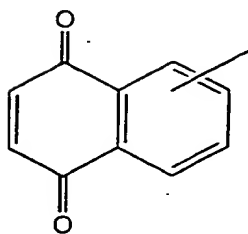
【化92】



(9)

【0026】

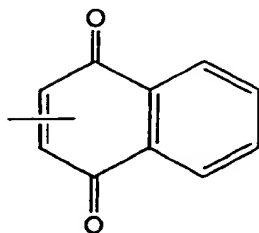
【化93】



(10)

【0027】

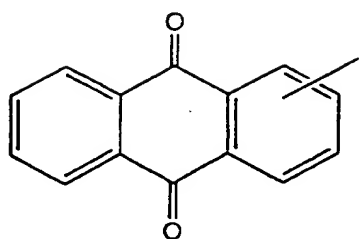
【化94】



(11)

【0028】

【化 9 5】



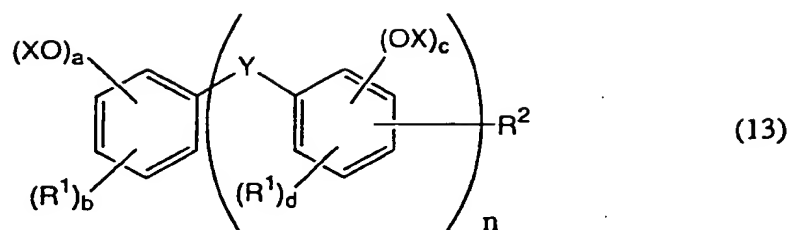
(12)

【0029】

Arが一般式(5)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(13)および(14)で表されるような直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、下記一般式(15)および(16)で表されるような枝分かれ線状フェノール化合物、枝分かれ線状アニリン化合物およびそれらの誘導体、または下記一般式(17)および(18)で表されるような環状フェノール化合物、環状アニリン化合物およびそれらの誘導体などが挙げられ、これらのうち直線状フェノール化合物、直線状アニリン化合物、または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体が好ましい。さらに、直線状フェノール化合物または環状フェノール化合物およびそれらの誘導体のなかでも、下記式(45)で表される2,2'-ビスフェノール、下記式(46)で表される2-アミノビフェニル、下記式(47)で表される2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、下記式(48)で表される2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、下記式(49)で表される2,2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-p-クレゾール)、下記式(50)で表されるメチレン架橋直線状フェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(51)で表されるメチレン架橋直線状p-tert-ブチルフェノール化合物(2から100量体までの混合物)、下記式(52)で表されるカリックス[4]アレーン、下記式(53)で表されるカリックス[6]アレーン、下記式(54)で表されるカリックス[8]アレーン、下記式(55)で表されるp-tert-ブチルカリックス[4]アレーン、下記式(56)で表されるp-tert-ブチルカリックス[6]アレーン、または下記式(57)で表されるp-tert-ブチルカリックス[8]アレーンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

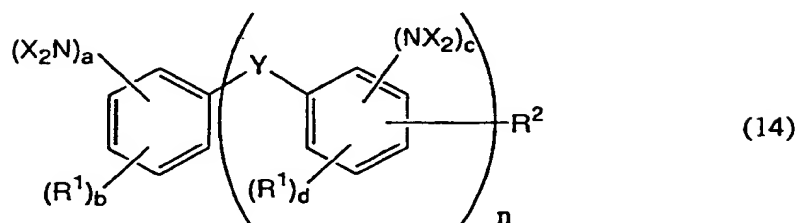
【0030】

【化 9 6】



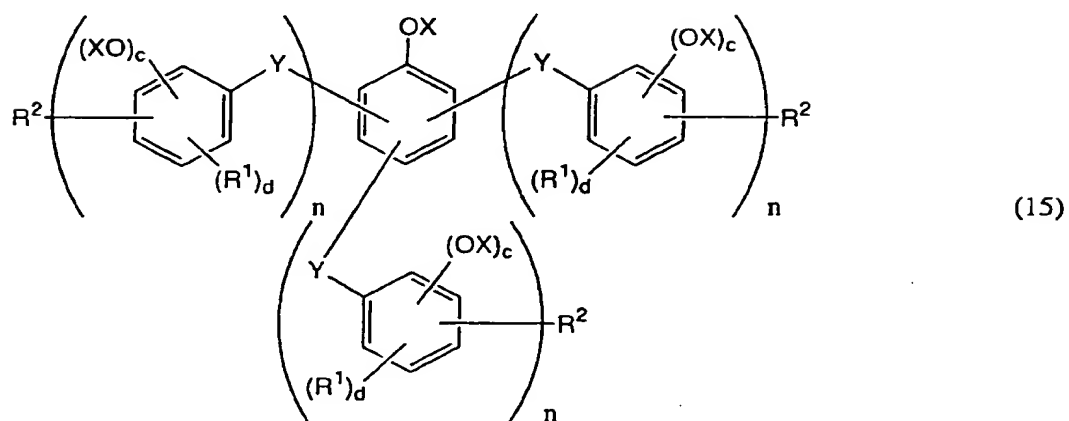
【0031】

【化 9 7】



【0032】

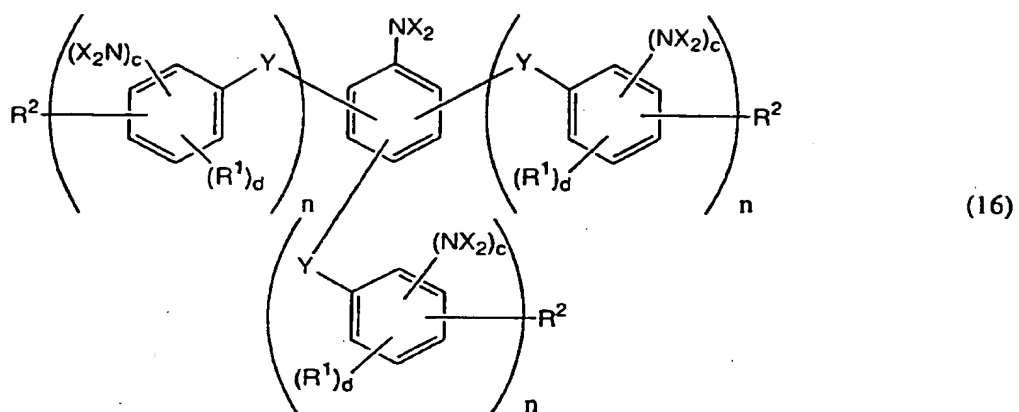
【化 9 8】



【0033】

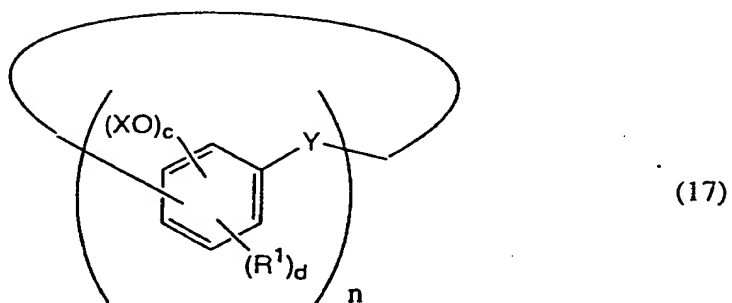


【化 9 9】



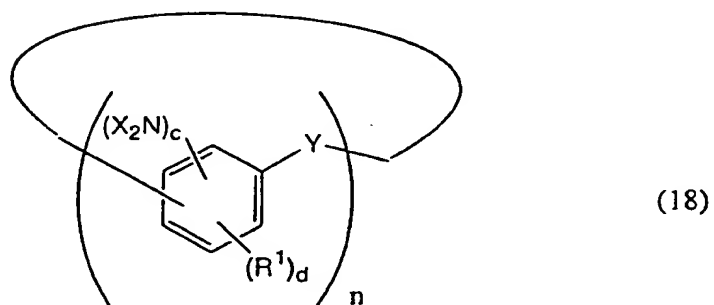
【0034】

【化 100】



【0035】

【化 101】

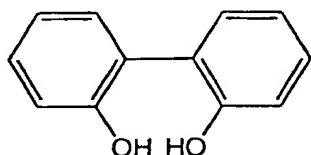


【0036】

(式(13)～(18)中、各 $R^1$ は同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各 $R^2$ は同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、各Yは同じかまたは異なり、直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-などを表し、各nは同じかまたは異なり、1から100の整数を表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、各cは同じかまたは異なり、1から3の整数を表し、各dは同じかまたは異なり、0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 5$ 、 $1 \leq c+d \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0037】

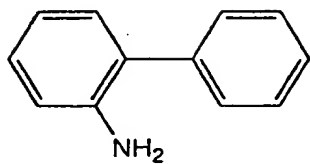
【化102】



(45)

【0038】

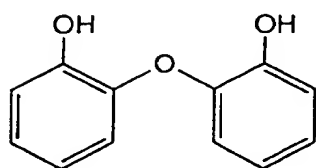
【化103】



(46)

【0039】

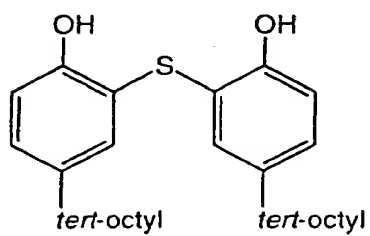
【化104】



(47)

【0040】

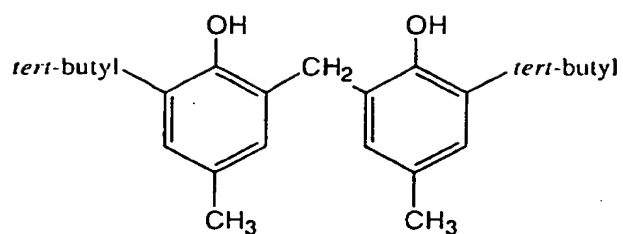
【化105】



(48)

【0041】

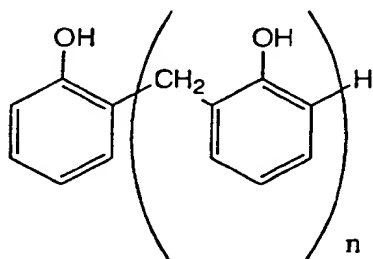
【化 106】



(49)

【0042】

【化 107】



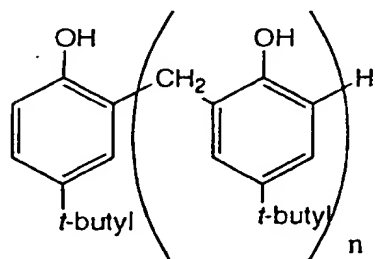
(50)

【0043】

(式(50)中、*n*は1から99の任意の整数を表す。)

【0044】

【化 108】



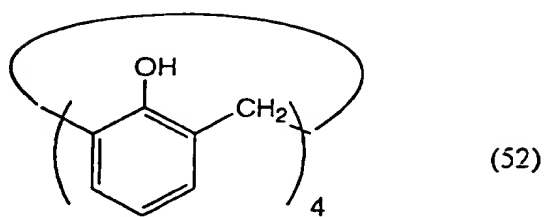
(51)

【0045】

(式(51)中、*n*は1から99の任意の整数を表す。)

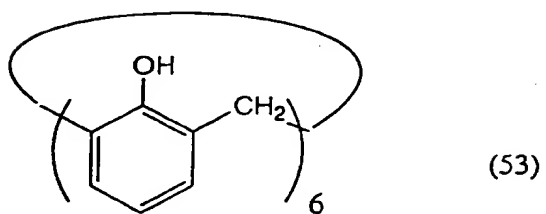
【0046】

【化 109】



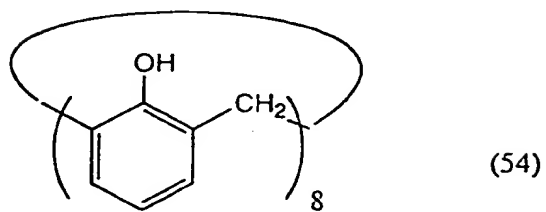
【0047】

【化 110】



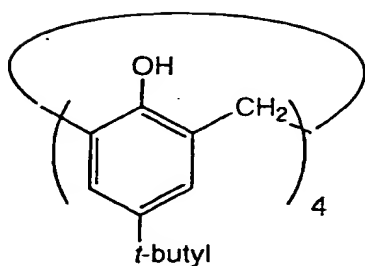
【0048】

【化 111】



【0049】

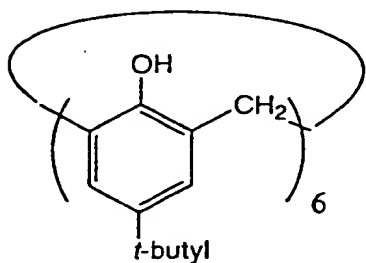
【化 112】



(55)

【0050】

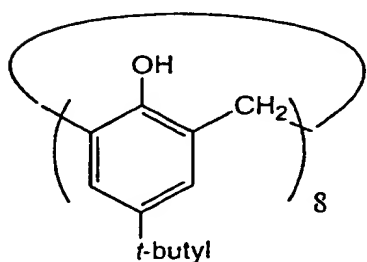
【化 113】



(56)

【0051】

【化 114】



(57)

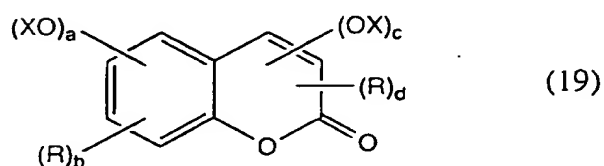
【0052】

Arが一般式(5)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N}(-\text{X}^2)-\text{X}^3$ の構造を有する化合物のその他の例としては、下記一般式(19)および(20)で表されるようなクマリン誘導体、下記一般式(21)および(22)で表されるようなクロモン誘導体、下記一般式(23)および(24)で表されるようなジヒドロクマリン誘導体、下記一般式(25)および(26)で表されるようなクロマノン誘導体、下記一般式(27)および(28)で表される

ようなイソクロマノン誘導体、下記一般式(29)および(30)で表されるようなクロマン誘導体、下記一般式(31)および(32)で表されるようなイソクロマン誘導体などの複素環式化合物などが挙げられ、これらのうちクマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体が好ましい。クマリン誘導体、クロモン誘導体、またはクロマン誘導体のなかでも、下記式(58)で表されるエスクレチン、下記式(59)で表される7-アミノ-4-メチルクマリン、下記式(60)で表されるクリシン、下記式(61)で表されるモリン、下記式(62)で表される2-アミノクロモン、下記式(63)で表されるエピカテキン、または下記式(64)で表されるエピガロカテキンガレートおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

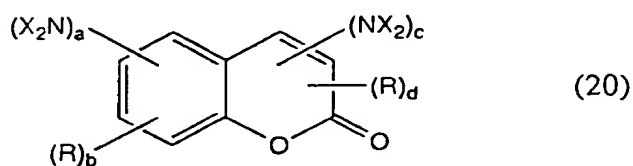
【0053】

【化115】



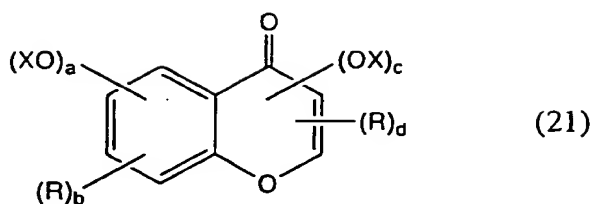
【0054】

【化116】



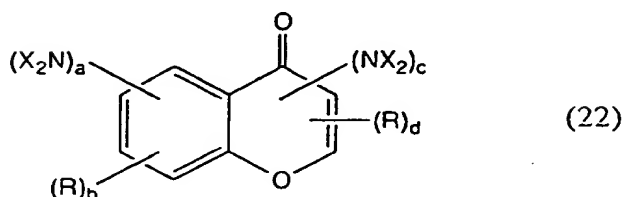
【0055】

【化 117】



【0056】

【化 118】



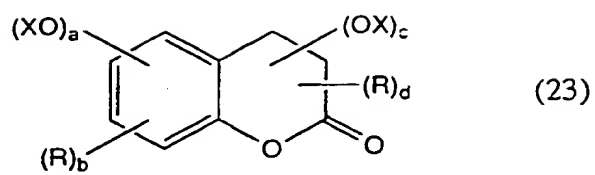
【0057】

(式(19)～(22)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、jおよびbは0または1から3の整数を表し、mおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq m+d \leq 2$ 、 $1 \leq j+m \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0058】

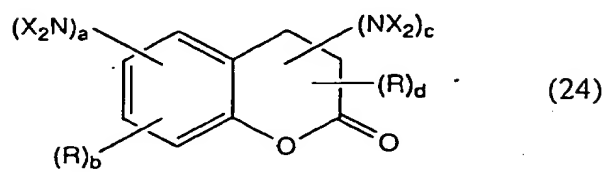


【化 119】



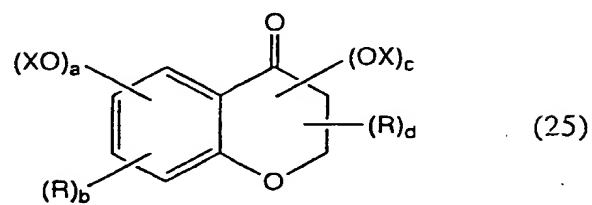
【0059】

【化 120】



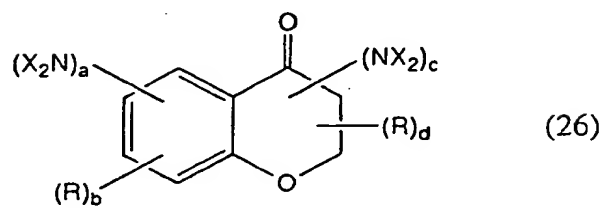
【0060】

【化 121】



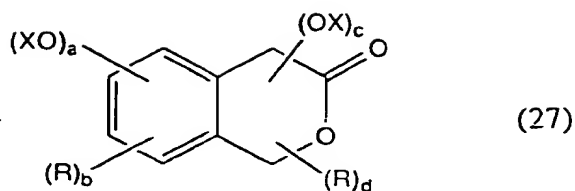
【0061】

【化 122】



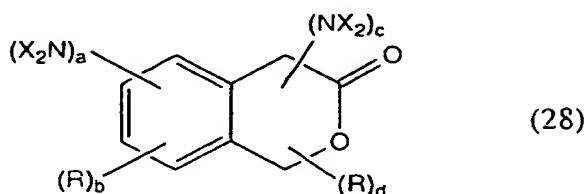
【0062】

【化 1 2 3】



【0 0 6 3】

【化 1 2 4】

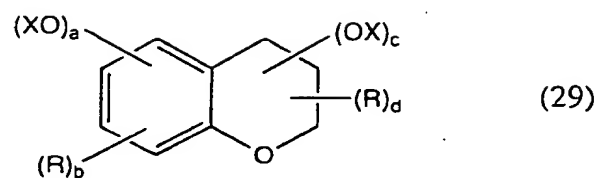


【0 0 6 4】

(式(23)～(28)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から2の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 2$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

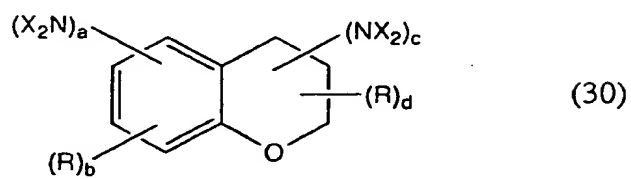
【0 0 6 5】

【化 1 2 5】



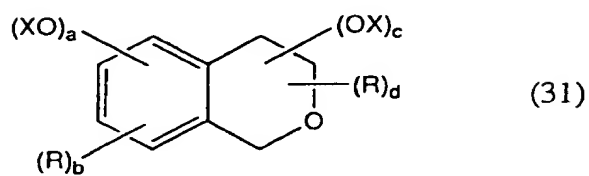
【 0 0 6 6】

【化 1 2 6】



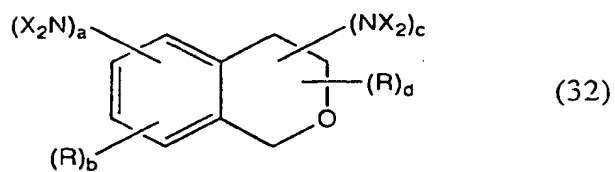
【 0 0 6 7】

【化 1 2 7】



【 0 0 6 8】

【化 1 2 8】



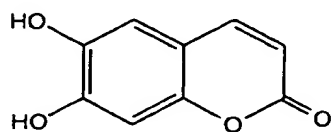
【 0 0 6 9】

(式(29)～(32)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロ

ゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、aは1から3の整数を表し、bは0または1から3の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0070】

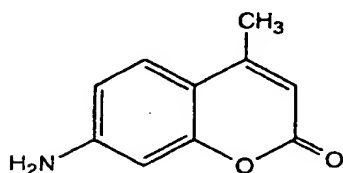
【化129】



(58)

【0071】

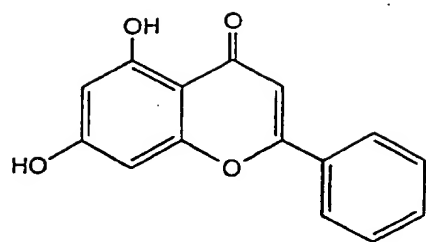
【化130】



(59)

【0072】

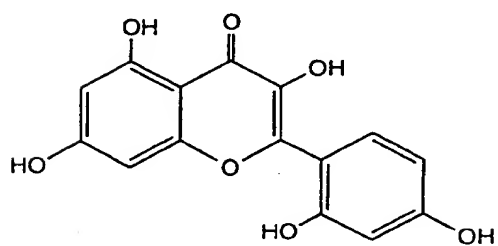
【化 131】



(60)

【0073】

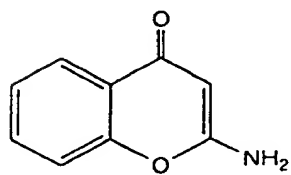
【化 132】



(61)

【0074】

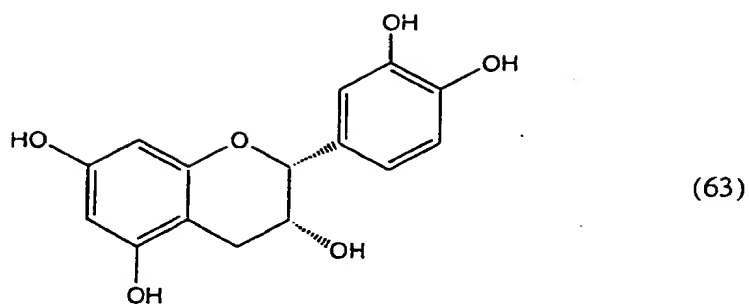
【化 133】



(62)

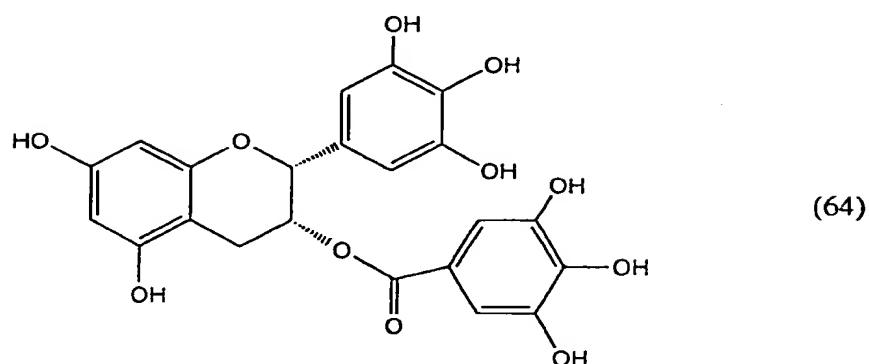
【0075】

【化 134】



【0076】

【化 135】

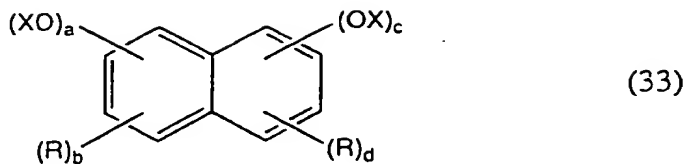


【0077】

Arが一般式(6)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(33)および(34)で表されるようなナフタレン誘導体、または下記一般式(35)および(36)で表されるようなビスナフチル誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(65)で表される4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウム、下記式(66)で表される1,8-ジアミノナフタレン、下記式(67)で表されるナフトールAS、下記式(68)で表される1,1'-ビ-2-ナフトール、または下記式(69)で表される1,1'-ビナフチル-2,2'-ジアミンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン酸二ナトリウムまたは1,8-ジアミノナフタレンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

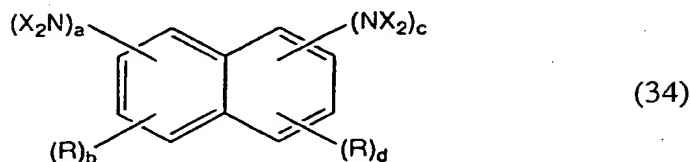
【0078】

【化136】



【0079】

【化137】

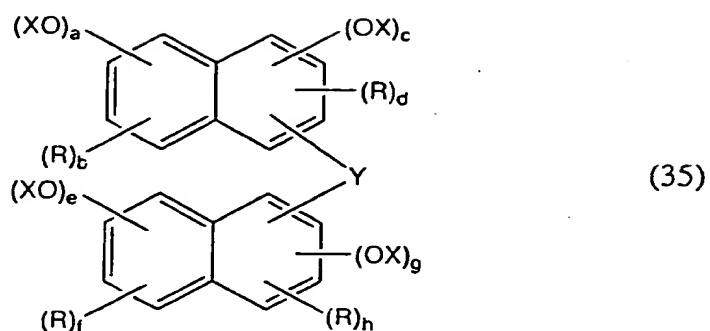


【0080】

(式(33)~(34)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

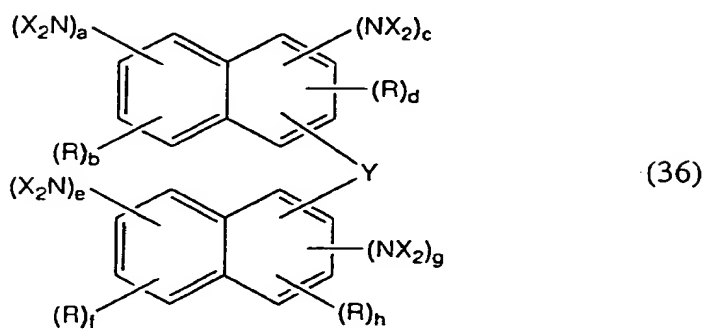
【0081】

【化 138】



【0082】

【化 139】



【0083】

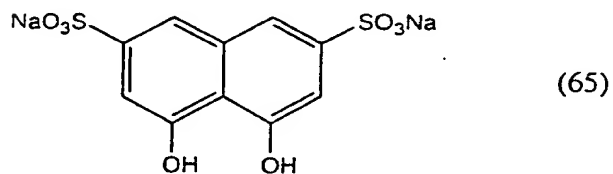
(式(35)～(36)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水



素基などを表し、Yは直接結合、C1からC10のアルキレン基、-(アルキレン)-O-、-(アルキレン)-S-、-O-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-CO-、-COO-などを表し、j、b、c、d、e、f、g、およびhは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 3$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $0 \leq g+h \leq 3$ 、 $1 \leq j+c+e+g \leq 12$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

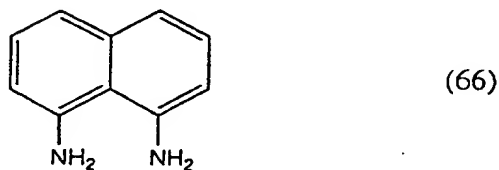
【0084】

【化140】



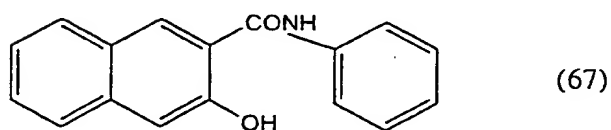
【0085】

【化141】



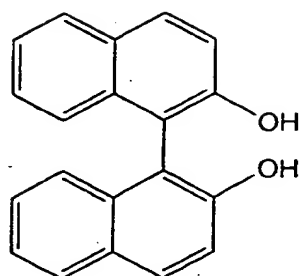
【0086】

【化142】



【0087】

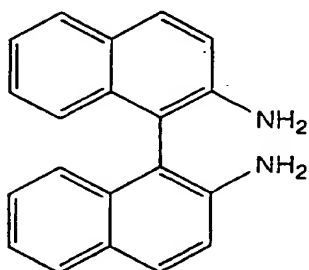
【化 143】



(68)

【0088】

【化 144】



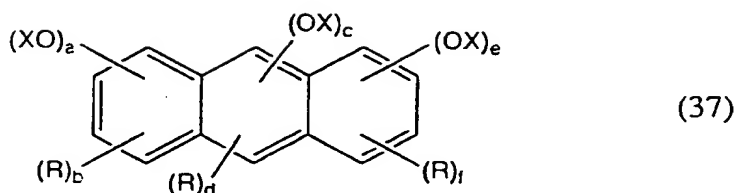
(69)

【0089】

Arが一般式(7)または(8)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(37)および(38)で表されるようなアントラセン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(70)で表されるアンスラロビン、下記式(71)で表される9,10-ジメトキシアントラセン、または下記式(72)で表される2-アミノアントラセンおよびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、アンスラロビンおよびその誘導体がとくに好ましい。

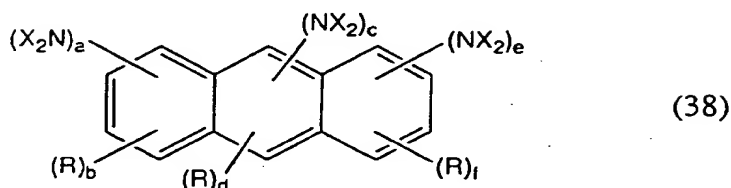
【0090】

## 【化 145】



## 【0091】

## 【化 146】

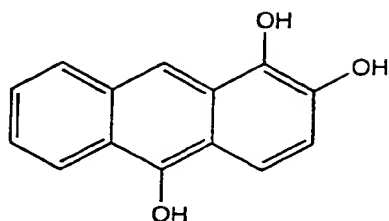


## 【0092】

(式(37)～(38)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシル基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシル基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、e、およびfは0または1から3の整数を表し、pおよびqは0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $0 \leq e+f \leq 4$ 、 $1 \leq j+p+e \leq 8$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0093】

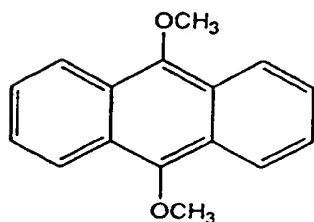
【化147】



(70)

【0094】

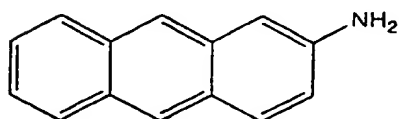
【化148】



(71)

【0095】

【化149】



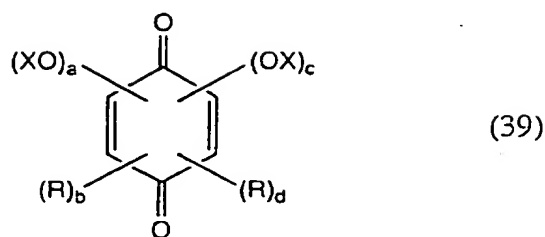
(72)

【0096】

Arが一般式(9)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(39)および(40)で表されるようなベンゾキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(73)で表される2,5-ジヒドロキシベンゾキノンおよびその誘導体が好ましい。

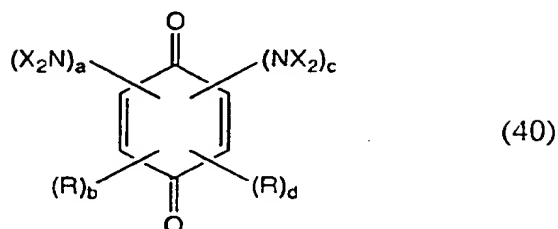
【0097】

【化 150】



【0098】

【化 151】

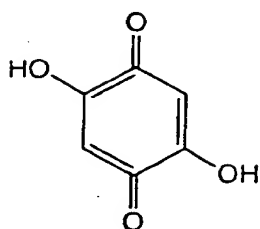


【0099】

(式(39)～(40)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、 $k$ 、 $l$ 、 $p$ 、および $q$ は0または1から2の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq p+q \leq 2$ 、 $1 \leq k+p \leq 4$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

【0100】

【化152】



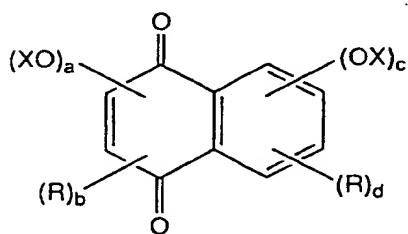
(73)

【0101】

Arが一般式(10)または(11)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(41)および(42)で表されるようなナフトキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(74)で表される5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノンまたは下記式(75)で表される2-アミノナフトキノンおよびそれらの誘導体が好ましい。

【0102】

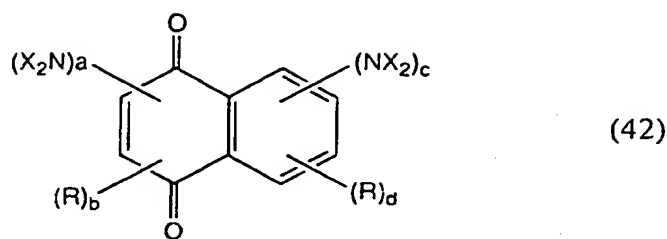
【化153】



(41)

【0103】

【化 154】

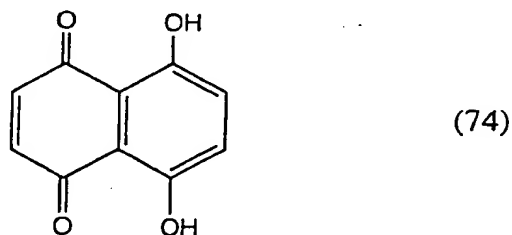


【0104】

(式(41)～(42)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、kおよびlは0または1から2の整数を表し、cおよびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq k+l \leq 2$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq k+c \leq 5$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

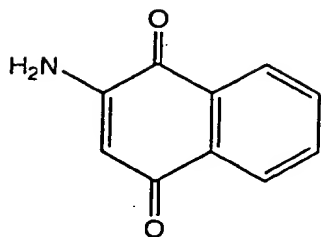
【0105】

【化 155】



【0106】

【化156】



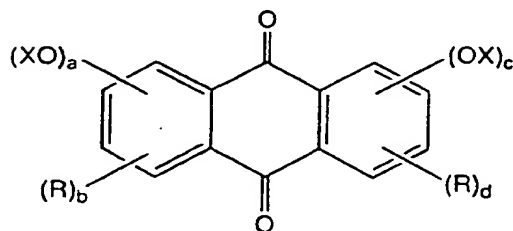
(75)

【0107】

Arが一般式(12)で表される $\text{Ar-O-X}^1$ または $\text{Ar-N(-X}^2\text{)-X}^3$ の構造を有する化合物としては、例えば、下記一般式(43)および(44)で表されるようなアントラキノン誘導体などが挙げられ、これらのなかでも、下記式(76)で表されるキナリザリン、下記式(77)で表されるアリザリン、下記式(78)で表されるキニザリン、下記式(79)で表されるアントラルフィン、下記式(80)で表されるエモジン、下記式(81)で表される1,4-ジアミノアントラキノン、下記式(82)で表される1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン、または下記式(83)で表されるアシッドブルー25およびそれらの誘導体が好ましく、さらにこれらの中でも、キナリザリンまたは1,4-ジアミノアントラキノンおよびそれらの誘導体がとくに好ましい。

【0108】

【化157】

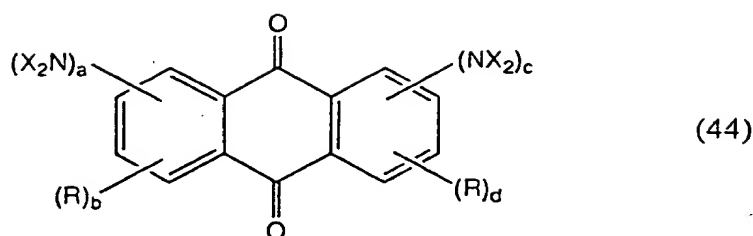


(43)

【0109】



## 【化 158】

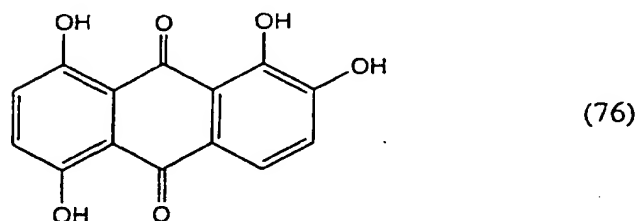


## 【0110】

(式(43)～(44)中、各Rは同じかまたは異なり、C1からC20の炭化水素基、ハロゲン基、カルボキシ基またはそのエステル、ホルミル基、アシル基、(アシル)-O-で表される基、アミノ基、モノまたはジアルキルアミノ基、アミド基またはその置換体、水酸基、アルコキシ基、アルキルチオ基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、ニトロ基、シアノ基、チオシアノ基などを表し、各Xは同じかまたは異なり、水素、C1からC20の炭化水素基、アシル基、スルホニルを含む基、例えばスルホン酸基やスルホネート基など、ホスホリルを含む基、例えばホスホン酸基やホスホネート基など、またはエーテル結合を有する炭化水素基などを表し、j、b、c、およびdは0または1から3の整数を表す。ただし、 $0 \leq j+b \leq 4$ 、 $0 \leq c+d \leq 4$ 、 $1 \leq j+c \leq 6$ である。ここでいう炭化水素基はアルキル基やアリール基などを表し、分子鎖中に水酸基やハロゲン基などの置換基を含んでいてもよい。)

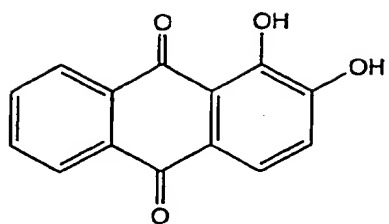
## 【0111】

## 【化 159】



【0112】

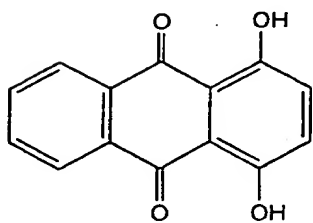
【化160】



(77)

【0113】

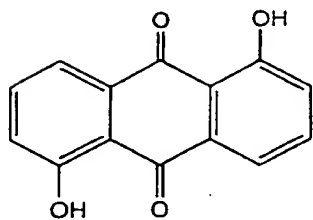
【化161】



(78)

【0114】

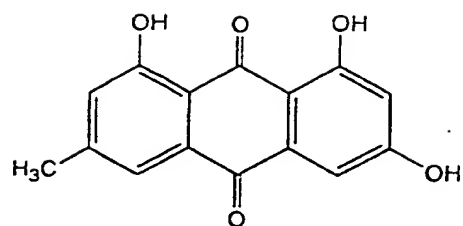
【化162】



(79)

【0115】

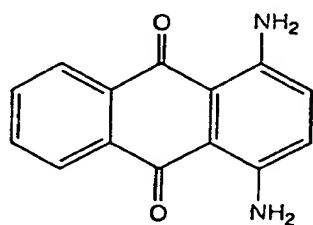
【化 163】



(80)

【0116】

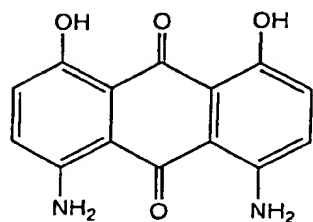
【化 164】



(81)

【0117】

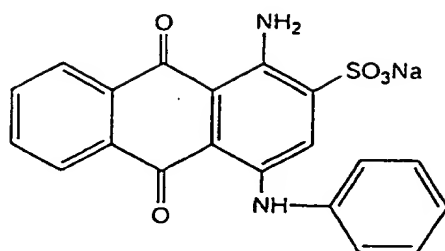
【化 165】



(82)

【0118】

## 【化 166】



(S3)

## 【0119】

このような特定の化合物の使用量としては、共存するアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはそれらの化合物のモル数に対して0.01~100モルの範囲であることが好ましく、更に好ましくは0.05~50モルの範囲であることである。

## 【0120】

また本発明は、ポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物2種以上からなる触媒活性を実質的に有する触媒を用いて製造されたポリエステルからなる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維及びその製造方法を提供するものである。本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の少なくとも一種は金属またはその化合物であることが好ましい。また本発明のポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない化合物の別の少なくとも一種は有機化合物であることが好ましい。

## 【0121】

本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維の製造に用いられるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない金属またはその化合物とはNa, K, Rb, Cs, Be, Ca, Sr, Si, V, Cr, Ru, Rh, Pd, Te, Cuなどの金属またはそれらの化合物であり、好ましくは、Na, K, Rb, Cs, Be, Si, Cuまたはそれらの化合物である。これらの金属の化合物としては特に限定はされないが、例えば、これらのギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蔞酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル

酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫酸水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*iso*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*t*-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、酸化物、水酸化物などが挙げられ、これらのうち飽和脂肪族カルボン酸塩が好ましく、さらに酢酸塩がとくに好ましい。

## 【0122】

本発明で述べるポリエステル重合の触媒活性を実質的に有さない有機化合物としては、既に述べた一般式(1)および/または(2)の構造を有する化合物からなる群より選ばれる化合物が好ましい。

## 【0123】

本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒は、重縮合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。また、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有する。本発明におけるポリエステルの重合は、従来公知の方法で行うことができる。例えば、ポリエチレンテレフタレートの場合はテレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化後、重縮合する方法、もしくは、テレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後、重縮合する方法のいずれの方法でも行うことができる。また、重合の装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

## 【0124】

本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒の添加時期は、重縮合反応の開始前が望ましいが、エステル化反応もしくはエステル交換反応の開始前および反応途中の任意の段階

で反応系に添加することもできる。本発明におけるポリエステル重合に用いられる触媒の添加方法は、粉末状であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよく、特に限定されない。またアルカリ金属、アルカリ土類金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属、鉛、ビスマス、テルル、珪素、硼素、ジルコニウム、ハフニウム、スカンジウム、イットリウム、ランタノイド金属またはこれらの化合物と特定の化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。

#### 【0125】

なお、アンチモン化合物やゲルマニウム化合物を併用して本発明の金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルを重合してもよい。ただし、アンチモン化合物としては重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子として50ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは30ppm以下の量で添加することである。アンチモンの添加量を50ppm以上にすると、ポリエステル中に異物が発生するため好ましくない。ゲルマニウム化合物としては重合して得られるポリエステル中にゲルマニウム原子として20ppm以下の量で添加することが好ましい。より好ましくは10ppm以下の量で添加することである。ゲルマニウムの添加量を20ppm以上にするとコスト的に不利となるため好ましくない。本発明で用いられるアンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。また、ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。

#### 【0126】

また、本発明で用いられる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合に用いられる触媒はチタン化合物、スズ化合物、コバルト化合物などの他の重合触媒をポリエステルの熱安定性および色調を損なわない範囲で共存させることが可能である。

#### 【0127】

本発明で用いられる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルは、テレフタル酸またはナフタレンジカルボン酸を主たる酸成分とし、少なくとも一種のグリコール、好ましくはエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコールから選ばれた少なくとも一種のアルキレングリコールを主たるグリコール成分とするポリエステルを対象とする。また、テレフタル酸成分、またはナフタレンジカルボン酸成分の一部を他の二官能性カルボン酸成分で置き換えたポリエステルであってもよく、および／またはグリコール成分の一部を主成分以外の上記グリコールもしくは他のジオール成分で置き換えたポリエステルであってもよい。

## 【0128】

ジカルボン酸としては、蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカンジカルボン酸、ドデカンジカルボン酸、テトラデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、1,3-シクロブタンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、2,5-ノルボルナンジカルボン酸、ダイマー酸などに例示される飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などに例示される不飽和脂肪族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、5-(アルカリ金属)スルホイソフタル酸、ジフェニン酸、1,3-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-p,p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸またはこれらのエステル形成性誘導体が挙げられ、これらのジカルボン酸のうちテレフタル酸およびナフタレンジカルボン酸とくに2,6-ナフタレンジカルボン酸が好ましい。

## 【0129】

これらジカルボン酸以外の多価カルボン酸として、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、トリメリット酸、トリメシン酸、3、4、3'、4'-ビフェニルテトラカルボン酸、およびこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

## 【0130】

グリコールとしてはエチレングリコール、1、2-プロピレングリコール、1、3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1、2-ブチレングリコール、1、3-ブチレングリコール、2、3-ブチレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1、5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジオール、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジエタノール、1,10-デカメチレングリコール、1、12-ドデカンジオール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシビスフェノール、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス( $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1、2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2,5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられ、これらのグリコールのうちエチレングリコールおよび1,4-ブチレングリコールが好ましい。

## 【0131】

これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

## 【0132】



ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸、ヒドロキシ酢酸、3-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸、4-ヒドロキシシクロヘキサンカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。

## 【0133】

環状エステルとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -メチル- $\beta$ -プロピオラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、グリコリド、ラクチドなどが挙げられる。

## 【0134】

多価カルボン酸もしくはヒドロキシカルボン酸のエステル形成性誘導体としては、これらのアルキルエステル、酸クロライド、酸無水物などが挙げられる。

## 【0135】

本発明においては、上記のジカルボン酸成分とジオール成分から構成されるポリエステルは、その繰返し単位の80モル%以上がエチレンテレフタレート単位またはエチレンナフタレートであることが特に好ましい。

## 【0136】

共重合モノマーとして用いる金属スルホネート基含有化合物としては、特に限定はしないが、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、5-リチウムスルホイソフタル酸、2-リチウムスルホテレフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、またはそれらの低級アルキルエステル誘導体などが挙げられる。本発明では特に5-ナトリウムスルホイソフタル酸またはそのエステル形成性誘導体が好ましい。

## 【0137】

金属スルホネート基含有化合物の共重合量はポリエステルを構成する酸成分に対して、0.3~10.0mol%が好ましく、より好ましくは0.80~5.0mol%である。共重合量が少なすぎると塩基性染料可染性に劣り、多すぎると製糸性に劣るだけでなく、増粘現象により繊維として十分な強度が得られなくなる。また、金属スルホネート基含有化合物を2.0mol%以上共重合すると、得られた改質ポリエステル繊維に常圧可染性を付与することも可能である。また適切な易染

化モノマーを選択することで金属スルホネート基含有化合物の使用量を適宜減少させることは可能である。易染化モノマーとしては特に限定はしないが、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールに代表される長鎖グリコール化合物やアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸に代表される脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。このほかにもポリエステルに対して可塑剂的に働くことのできる化合物であればすべて易染化モノマーとして機能することができる。これらの易染化モノマーは得られる改質ポリエステルに対して0.5～7.0重量%であることが好ましい。

## 【0138】

本発明で用いられる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合用の触媒を用いたPETの重合は、従来公知の方法で行うことができる。すなわち、テレフタル酸とその2倍モル量のエチレングリコールを攪拌機付きのバッチ式オートクレーブに仕込み、 $2.5\text{kgcm}^{-2}$ の加圧下245℃にて、生成する水を系外へ留去しながらエステル化反応を行いビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートを製造する。留去した水の量から計算してエステル化率が95%に達した時点で放圧する。ここに該触媒を添加し、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間以上攪拌する。引き続き、50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとして、さらに275℃、0.1Torrで一定速度で攪拌を行いながら重縮合反応を行い固有粘度が $0.5\text{dlg}^{-1}$ 以上のPETを重合する。このうち重縮合反応に要した時間を重合時間と呼ぶ。

## 【0139】

本発明で用いられる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合用の触媒は、活性パラメータ(AP)が $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$ を満たすものである。好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 1.5$ であり、さらに好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min})$ である。ただし、APは上記した方法により固有粘度が $0.5\text{dlg}^{-1}$ のPETを重合するのに要する時間(min)を示す。Tは三酸化アンチモンを触媒として用いた場合のAPを示す。ただし、三酸化アンチモンは市販の三酸化二アンチモン、例えばALDRICH製のAntimony(III)oxide、純度99.999%を使用し、これを約 $10\text{gl}^{-1}$ の濃度となるようにエチレングリコールに150℃で約1時間攪拌して溶解

させた溶液を、生成PET中の酸成分に対してアンチモン原子として0.05mol%になるように添加する。

#### 【0140】

本発明で用いられる金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維に用いられるポリエステルの重合用の触媒を用いて重合したPETは、熱安定性指標 (TD) が  $TD < 25\%$  を満たさなければならない。ただし、TDは固有粘度  $0.6 \text{dl g}^{-1}$  のPET1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときの固有粘度の減少率(%)である。好ましくは  $TD < 22\%$  であり、さらに好ましくは  $TD < 18\%$  である。TDが25%以上であるような触媒だと、この触媒を用いて重合したポリエステルは溶融成形時に熱劣化を受けやすくなり、著しい着色を招いてしまう。また本発明でいうポリエステルの重合の触媒活性を実質的に有さない化合物とは、限界活性パラメータ (LP) が  $LP(\text{min}) > T(\text{min}) * 2$  を満たすものである。ただし、LPは上記した方法により固有粘度が  $0.3 \text{dl g}^{-1}$  のポリエチレンテレフタレートと重合するのに要する時間(min)を示す。また、本発明でいうポリエステルの重合の触媒活性を実質的に有する触媒は、活性パラメータ (AP) が  $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 2$  を満たすものである。好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min}) * 1.5$  であり、さらに好ましくは、 $AP(\text{min}) < T(\text{min})$  である。

#### 【0141】

さらに、前記ポリエステル中には少量の他の任意の重合体や安定剤、酸化防止剤、制電剤、染色改良剤、染料、顔料、艶消剤、蛍光増白剤、不活性微粒子その他の添加剤が含有されていてもよい。特に不活性微粒子を添加する場合は外部析出法および内部析出法のいずれも採用可能である。

#### 【0142】

かかるポリエステルの得る方法としては、特別な重合条件を採用する必要はなく、ジカルボン酸および／またはそのエステル形成性誘導体とグリコールとの反応生成物を重縮合して、ポリエステルにする際に採用される任意の方法で合成することができる。溶融重合後に固相重合等の工程でポリエステルの重合度をさらに向上させることはもちろん好ましいことである。固相重合により繊維の強度が向上することから、特に産業資材用途に適した金属スルホネート基含有改質ポリエ

ステル繊維を得ることができる。

【0143】

本発明のポリエステル繊維の製造においては、常法の製糸条件を採用できるが、紡糸速度は700～8000m/分、好ましくは2000～5000m/分で紡糸される。

【0144】

700m/分以下の紡糸速度では生産性が低くコストの高いものとなってしまう、実用的でない。また、8000m/分以上で紡糸することは、理論的な生産性を考えると好ましいが、紡糸時に発生する、随伴流の制御など工学的に解決しなければならない問題が大きくなり、紡糸装置などの改造を実施しなければ、紡糸での糸切れが多発し、好ましくない。

【0145】

このように引き取った紡出糸はいったん巻き取って、延伸工程を経ても良いし、いったん巻き取ることなく、引き続き延伸を行い、延伸糸として使用しても良い。糸の太さは特に限定されず1dpf以下の極細から100dpf以上の極太まで自由である。用途により仮撚り、撓縮を施してよく繊維の断面も丸、三角、中空等自由である。また他素材との複合紡糸も可能である。

【0146】

いずれの場合においても1.3倍以下の延伸倍率では十分な強度が得られない。また、通常の延伸工程では3.5倍以上の延伸を安定的に行う事は困難である。

【0147】

本発明の金属スルホネート基含有ポリエステル繊維は従来公知の金属スルホネート基含有ポリエステル繊維と同様にアルカリ減量加工を施すことも可能である。

【0148】

本発明は当然芯鞘構造や背腹構造の複合繊維に適用可能である。この場合、かかる改質ポリエステルを芯鞘成分あるいは背腹成分の一成分として配合させた繊維とすることができる。

【0149】

## (実施例)

以下、実施例で本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお各種特性の評価方法は下記の方法に従った。

## 【0150】

固有粘度：ポリマーを0.4 g/dlの濃度でパラクロロフェノール/テトラクロロエタン=6/4混合溶媒に溶解し、30℃において測定した。

## 【0151】

## (染料吸尽率)

使用機器：ミニカラー染色機

使用染料：Nichiron Black KB200% (カチオン染料：日成化成(株)製)

濃度：4.0% o w f

助剤：10% 酢酸(2 ml/L)

10% 酢酸ソーダ(2 ml/L)

温度：130度

時間：45分

浴比：1:50

上記条件による染色の染料吸尽率により評価した。染料吸尽率の測定は分光光度計(U3210：日立製作所製)を用い、染料浴液の染色前後の吸光度の差を測定し次式により求めた。

$$\text{染料吸尽率} = ((DB - DA) \times 100) / DB$$

DA：染料浴液の染色後の最大吸光波長における吸光度

DB：染料浴液の染色前の最大吸光波長における吸光度

## 【0152】

## (実施例1)

ビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートに対し、重縮合触媒として5g/l濃度の酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を酸成分に対してリチウム原子として0.3mol%とアリザリンを酸成分に対して0.2mol%加えて、窒素雰囲気下常圧にて245℃で10分間攪拌した。次いで50分間を要して275℃まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて0.1Torrとしてさらに275℃、0.1Torrで重縮合反応を行った。

ポリエチレンテレフタレートのIVが $0.5 \text{ dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間を表1に示す。また、上記方法でIVが $0.6 \text{ dl g}^{-1}$ のポリエチレンテレフタレートを重合し熱安定性指標 (TD) を求めた。溶融試験後のIVならびにTDの値を表1に示す。

## 【0153】

テレフタル酸1000重量部、エチレングリコール787重量部、22重量%酸化チタンのエチレングリコール分散液19重量部、トリエチルアミン3重量部をステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、ゲージ圧 $2.5 \text{ kg/cm}^2$ に加圧して245度で生成する水を蒸留塔より連続的に除去しながらエステル化反応を行った。反応開始後、110分経過後放圧しエステル化率が95%のオリゴマーを得た。このオリゴマーを重縮合反応器に移送し、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ビスヒドロキシエチルエステル21.6重量部、分子量1000のポリエチレングリコールを12.5重量部、酸化防止剤としてIrganox1330(チバガイギー社製)0.6重量部及び上記重縮合触媒を添加し60分を要して275度まで昇温しつつ反応系の圧力を徐々に下げて $0.3 \text{ mmHg}$ としてさらに同温同圧で重縮合反応を行った。得られたポリマーを常法に従ってチップ化し、これを紡糸温度290℃で紡糸したところ、口金汚れはほとんど見られず製糸性は良好であった。重合に要した時間と得られたポリエステルのIVを表2に示す。得られた50デニール24フィラメントの延伸糸の染料吸尽率は97%と良好であった。

## 【0154】

(実施例2～26、および比較例1)

重縮合触媒を変えた事以外は実施例1と同様の操作を行った。用いた触媒組成およびポリエチレンテレフタレートのIVが $0.5 \text{ dl g}^{-1}$ に到達するまでに要した重合時間、溶融試験後のIVならびにTDの値を表1,表3,表5,表7,表9に示す。また、実施例1と同様にして金属スルホネート基含有改質ポリエステルを重合した。重縮合時間およびIVを表2,表4,表6,表8,表10に示す。ただし、金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。いずれの場合も製糸性は良好であった。またいずれも染料吸尽率は95%以上で良好であった。

## 【0155】

## (実施例 27)

5-ナトリウムスルホイソフタル酸ビスヒドロキシエチルエステルの添加量を 90 重量部にしたこと以外は実施例 1 の改質ポリエステルの場合と同様の操作を行った。得られたポリエステルの IV は  $0.40 \text{ dl g}^{-1}$  と低いものの、100 度において上記染料吸尽率を調べると 90% であり、常圧可染性を有することが分かった。また製糸性も良好であった。

## 【0156】

## (比較例 2)

アリザリンを加えなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で IV が  $0.5 \text{ dl g}^{-1}$  に達していなかったため重合を断念した。また、実施例 1 と同様にして金属スルホネート基含有改質ポリエステルの重合したが、表 10 に示す通り重合はできなかった。

## 【0157】

## (比較例 3)

酢酸リチウムのエチレングリコール溶液を加えなかったこと以外は実施例 1 と同様にしてポリエチレンテレフタレートを重ねようとした。重縮合反応を 180 分間行った時点で IV が  $0.5 \text{ dl g}^{-1}$  に達していなかったため重合を断念した。また、実施例 1 と同様にして金属スルホネート基含有改質ポリエステルの重合したが、表 10 に示す通り重合はできなかった。

## 【0158】

## (比較例 4)

重縮合触媒を三酸化アンチモンに変えたこと以外は実施例 1 と同様の操作を行った。三酸化アンチモンの添加量はポリエステル中の酸成分に対してアンチモン原子として 0.05 mol% とした。ポリエチレンテレフタレートの IV が  $0.5 \text{ dl g}^{-1}$  に到達するまでに要した重合時間、熔融試験後の IV ならびに TD の値を表 9 に示す。また実施例 1 と同様にして金属スルホネート基含有改質ポリエステルの重合した。重縮合時間および IV を表 10 に示す。ただし、金属触媒の添加量は金属原子としての添加量である。染色性は 96% で良好だったが、製糸性は悪く、背圧上昇及び

糸切れが認められた。

【0159】

【表1】



	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )**	TD(%)***
実施例 1	酢酸リチウム アリザリン	0.3mol%	55	0.46	23
実施例 2	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.1mol%	63	0.46	23
実施例 3	酢酸カリウム モリン	0.05mol% 0.2mol%	59	0.5	17
実施例 4	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキ ノン	0.03mol% 0.1mol%	85	0.48	20
実施例 5	酢酸カルシウム アリザリン	0.05mol% 0.1mol%	67	0.47	22
実施例 6	酢酸ストロンチウム エモジン	0.2mol% 0.1mol%	61	0.47	22
実施例 7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノン	0.1mol% 0.5mol%	63	0.47	22
実施例 8	酢酸ベリリウム エピガロカテキンガラート	0.08mol% 0.15mol%	72	0.49	18

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\*: IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0160】

【表2】

	重合触媒		改質ポリエステル
	触媒組成	添加量	重合時間(min)
実施例1	酢酸リチウム アリザリン	0.3mol%	80
実施例2	酢酸ナトリウム キナリザリン	0.2mol%	90
実施例3	酢酸カリウム モリン	0.05mol%	90
実施例4	酢酸マグネシウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノ ン	0.03mol%	120
実施例5	酢酸カルシウム アリザリン	0.05mol%	100
実施例6	酢酸ストロンチウム エモジン	0.2mol%	90
実施例7	酢酸バリウム 1,4-ジアミノアントラキノ ン	0.1mol%	90
実施例8	酢酸ベリリウム エビガロカテキンガレート	0.08mol%	105
			0.55
			0.56
			0.57
			0.55
			0.58
			0.58
			0.56
			0.56

【0161】

【表3】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )**	TD(%)***
実施例 9	酢酸ナトリウム カリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.08mol%	53	0.48	20
実施例 10	酢酸コバルト キナリザリン	0.01mol% 0.05mol%	80	0.46	23
実施例 11	酢酸亜鉛 1,4-ジアミノアントラキノン	0.008mol% 0.01mol%	85	0.47	22
実施例 12	酢酸マンガン カリックス[8]アレーン	0.02mol% 0.08mol%	50	0.5	17
実施例 13	鉄(III)アセチルアセトネート 5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノ	0.02mol% 0.05mol%	77	0.47	22
実施例 14	酢酸ニッケル アンスラロピン	0.1mol% 0.1mol%	85	0.47	22
実施例 15	ルテニウムアセチルアセトネート エスクレチン	0.05mol% 0.2mol%	86	0.47	22

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0162】

【表4】

	重合触媒		改質ポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	IV(dlg <sup>-1</sup> )
実施例9	酢酸ナトリウム	0.05mol%		
	カリックス[8]アレーン	0.08mol%	80	0.58
実施例10	酢酸コバルト	0.01mol%		
	キナリザリン	0.05mol%	115	0.56
実施例11	酢酸亜鉛	0.008mol%		
	1,4-ジアミノアントラキノン	0.01mol%	120	0.59
実施例12	酢酸マンガン	0.02mol%		
	カリックス[8]アレーン	0.08mol%	80	0.57
実施例13	鉄(III)アセチルアセトネート	0.02mol%		
	5,8-ジヒドロキシ-1,4-ナフトキノン	0.05mol%	110	0.6
実施例14	酢酸ニッケル	0.1mol%		
	アンスラロビン	0.1mol%	115	0.58
実施例15	ルテニウムアセチルアセトネート	0.05mol%		
	エスクレチン	0.2mol%	115	0.57

【0163】

【表5】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )**	TD(%)***
実施例 16	ロジウムアセチルアセトネート キナリザリン	0.05mol% 0.1mol%	87	0.47	22
実施例 17	酢酸ビスマス 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホ ン酸二ナトリウム	0.2mol% 0.1mol%	74	0.46	23
実施例 18	酢酸パラジウム エモジン	0.5mol% 0.5mol%	62	0.46	23
実施例 19	酢酸銀 アンストラロピン	0.1mol% 0.3mol%	79	0.46	23
実施例 20	テトラブトキシジルコニウム p-tert-ブチルカルリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.1mol%	50	0.49	18
実施例 21	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07mol% 0.15mol%	61	0.46	23
実施例 22	酢酸セシウム エビガロカテキンガレート	0.1mol% 0.1mol%	77	0.47	22

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、

窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0164】

【表6】

	重合触媒		改質ポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	IV(dlg <sup>-1</sup> )
実施例16	ロジウムアセチルアセトネート キナリザリン	0.05mol% 0.1mol%	125	0.57
実施例17	酢酸ビスマス 4,5-ジヒドロキシナフタレン-2,7-ジスルホン 酸二ナトリウム	0.2mol% 0.1mol%	105	0.59
実施例18	酢酸パラジウム エモジン	0.5mol% 0.5mol%	95	0.57
実施例19	酢酸銀 アンスラロピン	0.1mol% 0.3mol%	115	0.58
実施例20	テトラブトキシジルコニウム p-tert-ブチルカリックス[8]アレーン	0.05mol% 0.1mol%	80	0.58
実施例21	塩化ハフニウム キナリザリン	0.07mol% 0.15mol%	90	0.57
実施例22	酢酸セシウム エビガロカタキンガレート	0.1mol% 0.1mol%	105	0.56

【0165】

【表 7】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )**	TD(%)***
実施例 23	酢酸ルビジウム	0.05mol%			
	1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン	0.2mol%	69	0.49	18
実施例 24	酢酸インジウム	0.05mol%			
	2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル	0.4mol%	115	0.47	22
実施例 25	酢酸ランタン	0.05mol%			
	キナリザリン	0.05mol%	94	0.47	22
実施例 26	テトラエトキシシラン	0.1mol%			
	モリン	0.2mol%	65	0.46	23

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\*: IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテレフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。



【0166】

【表 8】

	重合触媒		改質ポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	IV(dlg <sup>-1</sup> )
実施例 23	酢酸ルビジウム 1,8-ジアミノ-4,5-ジヒドロキシアントラキノン	0.05mol%	100	0.56
実施例 24	酢酸インジウム 2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテル	0.05mol% 0.4mol%	160	0.55
実施例 25	酢酸ランタン キナリザリン	0.05mol% 0.05mol%	135	0.57
実施例 26	テトラエトキシシラン モリン	0.1mol% 0.2mol%	100	0.56

【0167】

【表 9】

	重合触媒				
	触媒組成	添加量	重合時間(min)*	溶融試験後IV(dlg <sup>-1</sup> )**	TD(%)***
比較例 1	酢酸リチウム キナリザリン	0.005mol%	166	0.52	13
比較例 2	酢酸リチウム	0.01mol%	180以上	-	-
比較例 3	アリザリン	0.3mol%	180以上	-	-
比較例 4	三酸化アンチモン	0.2mol%	66	0.46	23

\*: IV0.5dlg<sup>-1</sup>のPETを重合するのに要した重合時間。

\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIV。

\*\*\* : IVが0.6dlg<sup>-1</sup>のポリエチレンテフタレート1gをガラス試験管に入れ130℃で12時間真空乾燥した後、窒素雰囲気下で300℃、2時間溶融したときのIVの減少率(%)。

【0168】

【表 10】

	重合触媒		改質ポリエステル	
	触媒組成	添加量	重合時間(min)	IV(dlg <sup>-1</sup> )
比較例 1	酢酸リチウム	0.005mol%		
	キナリザリン	0.01mol%	200	0.55
比較例 2	酢酸リチウム	0.3mol%	—	—
比較例 3	アリザリン	0.2mol%	—	—
比較例 4	三酸化アンチモン	0.05mol%	95	0.57

【0169】

【発明の効果】

本発明により、安価で熱安定性、製糸性が良好な金属スルホネート基含有改質ポリエステル繊維及びその製造方法を得ることができる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 アンチモン化合物ならびにゲルマニウム化合物以外の重合触媒からなり、安価で熱安定性、製糸性に優れた金属スルホネート基含有ポリエステル繊維を提供する。

【解決手段】 アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物を用いることなく特定のパラメーターを満たす触媒を用いて、金属スルホネート基含有ポリエステルを重合する。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003160]

1. 変更年月日	1990年 8月10日
[変更理由]	新規登録
住 所	大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
氏 名	東洋紡績株式会社